GT.0000023645

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

MS: 46-KHTN-2011

ĐỖ THỊ VÂN THANH - TRỊNH HÂN

KHOÁNG VẬT HỌC

UYÊN
LIỆU

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

MỤC LỤC

Lời tác giả 9
Mở đầu 11

***Chương 1*: Trạng thái, mối liên kết và cấu trúc của khoáng vật**

1. Trạng thái của khoáng vật 17
   1.1. Trạng thái kết tinh 17
   1.2. Trạng thái vô định hình 17
   1.3. Trạng thái keo 18
2. Mối liên kết của nguyên tử và phân tử trong khoáng vật 20
   2.1. Năng lượng mạng tinh thể 20
   2.2. Số phối trí và đa diện phối trí 20
   2.3. Các dạng liên kết hoá học 21
3. Cấu trúc khoáng vật 25
   3.1. Các dạng cấu trúc cơ bản của khoáng vật 25
   3.2. Đa hình 27
4. Tính không hoàn chỉnh cấu trúc khoáng vật 28
   4.1. Sai hỏng điểm 28
   4.2. Sai hỏng đường 29

***Chương 2*: Đặc tính hoá học của khoáng vật**

1. Thành phần hoá học 31
   1.1. Nguyên tố chính 31
   1.2. Nguyên tố phụ 31
2. Thay thế đồng hình 32
   2.1. Đồng hình liên tục 33
   2.2. Đồng hình không liên tục 33
   2.3. Điều kiện thay thế đồng hình 36
   2.4. Sự phá huỷ dung dịch rắn 37

3. Vai trò H_2O và nhóm $(OH)^-$ cùng các chất lưu khác trong khoáng vật 39
3.1. Nước liên kết 39
3.2. Nước kết tinh 40
3.3. Nước tự do 41
3.4. Chất lưu trong khoáng vật 42
4. Công thức hoá tinh thể của khoáng vật 42
4.1. Cách biểu diễn thành phần khoáng vật 42
4.2. Tính công thức hoá tinh thể của khoáng vật 44

Chương 3: Hình thái học của khoáng vật

1. Dạng bên ngoài của khoáng vật 55
1.1. Sự phụ thuộc của hình dạng khoáng vật vào cấu trúc tinh thể 55
1.2. Sự phụ thuộc của hình dạng tinh thể vào điều kiện kết tinh 58
1.3. Độ tự hình 63
1.4. Kích thước của cá thể khoáng vật 64
1.5. Vết khía, vết hằn, chạm trổ trên bề mặt tinh thể khoáng vật 65
2. Tập hợp khoáng vật 71
2.1. Tập hợp đơn khoáng 72
2.2. Tập hợp đa khoáng 75
3. Liên kết có quy luật của khoáng vật 82
3.1. Liên kết song song 82
3.2. Song tinh 85

Chương 4: Tính chất vật lý của khoáng vật

1. Tỷ trọng 93
2. Cát khai 95
3. Độ cứng 97
4. Độ trong suốt 101
5. Màu của khoáng vật 101
6. Ánh của khoáng vật 106
7. Tính phát quang 109
8. Tính chất điện 110
9. Tính chất từ 111

10. Tính phóng xạ 112
11. Một số tính chất khác 115
11.1. Tính chất nhiệt 115
11.2. Tính hoà tan 116
11.3. Tính chất bề mặt của khoáng vật 117

***Chương 5*: Phương pháp nghiên cứu khoáng vật**

1. Những phương pháp nghiên cứu khoáng vật ngoài thực địa 119
2. Các phương pháp nghiên cứu sa khoáng 119
3. Phương pháp nghiên cứu khoáng vật trọng phòng thí nghiệm 120
3.1. Phương pháp microsond – hiển vi điện tử quét (SEM) 120
3.2. Phương pháp rơngen cấu trúc 121
3.3. Phương pháp phân tích nhiệt 123
3.4. Các phương pháp xác định thành phần khoáng vật 126

***Chương 6*: Quá trình địa chất tạo khoáng và các tổ hợp cộng sinh khoáng vật**

1. Sự hình thành và trưởng thành của chất kết tinh 129
1.1. Vai trò nhiệt độ, môi trường tạo khoáng trong quá trình thành tạo khoáng vật 129
1.2. Dấu hiệu tiêu hình, khoáng vật tiêu hình và thế hệ khoáng vật 131
2. Các hệ hoá lý cân bằng của môi trường tạo khoáng 133
2.1. Quy tắc pha 134
2.2. Biểu đồ trạng thái 141
3. Quá trình tạo khoáng 169
3.1. Quá trình nội sinh 169
3.2. Quá trình ngoại sinh 182
3.3. Quá trình biến chất và tổ hợp cộng sinh khoáng vật trong đá biến chất 188
3.4. Tổ hợp khoáng vật của đá Mặt Trăng và Thiên thạch 190

Chương 7: **Hệ thống và phân loại khoáng vật**

1. Nguyên tắc phân loại khoáng vật 192
2. Phân loại 192

Chương 8: **Các chất đơn giản - Nguyên tố tự sinh**

1. Đặc điểm chung 194
2. Mô tả khoáng vật 195

Chương 9: **Sulfua và các hợp chất tương tự**

1. Đặc điểm chung 204
2. Phân loại 207
3. Mô tả khoáng vật 210

Chương 10: **Halogenua**

1. Đặc điểm chung 230
2. Phân loại 231
3. Mô tả khoáng vật 232

Chương 11: **Oxit và Hydroxit**

1. Đặc điểm chung 236
   1.1. Thành phần hoá học 237
   1.2. Cấu trúc tinh thể 237
   1.3. Tính chất vật lý 238
   1.4. Nguồn gốc 238
2. Phân loại 239
3. Mô tả khoáng vật 241
   3.1. Oxit có cấu trúc phối trí 241
   3.2. Oxit có cấu trúc mạch 246
   3.3. Hydroxit có cấu trúc dải và lớp 252
   3.4. Oxit có cấu trúc khung 255

Chương 12: Silicat và Alumosilicat

1. Đặc điểm chung 258
1.1. Thành phần hoá học 258
1.2. Cấu trúc tinh thể 259
1.3. Hình thái 261
1.4. Tính chất vật lý 261
1.5. Nguồn gốc 261
2. Phân loại 262
3. Mô tả khoáng vật 268
3.1. Silicát có cấu trúc đảo (Orthosilicat) 268
3.2. Silicat đảo kép với gốc anion $[Si_2O_7]^{6-}$ (Diorthosilicat) 277
3.3. Silicat có cấu trúc vòng gốc anion $[Si_6O_{18}]^{12-}$ 279
3.4. Silicat có cấu trúc mạch với gốc anion $[Si_2O_6]^{4-}$ Pyroxen 282
3.5. Silicat có cấu trúc mạch với gốc anion $[Si_3O_9]^{6-}$, $[Si_5O_{15}]^{10-}$ 288
3.6. Silicat có cấu trúc mạch kép - gốc anion $[Si_4O_{11}]^{6-}$ 289
3.7. Silicat và alumosilicat có cấu trúc lớp 293
3.8. Silicat và alumosilicat có cấu trúc khung 307

Chương 13: Hợp chất muối của axit kiểu H_nXO_3, H_nXO_4

1. Lớp borat 325
1.1. Đặc điểm chung 325
1.2. Mô tả khoáng vật 327
2. Lớp carbonat 328
2.1. Đặc điểm chung 328
2.2. Phân loại carbonat cấu trúc đảo 331
2.3. Mô tả một số khoáng vật carbonat 332
3. Lớp nitrat 337
4. Lớp phosphat, arsenat và vanadat 338
4.1. Đặc điểm chung 338
4.2. Phân loại 339
4.3. Mô tả khoáng vật 340

5. Lớp sulfat 344
5.1. Đặc điểm chung 344
5.2. Phân loại 345
5.3. Mô tả khoáng vật 346
6. Lớp molybdat và wolframat 352
6.1. Đặc điểm chung 352
6.2. Phân loại 353
6.3. Mô tả khoáng vật 354

Chương 14: Khoáng vật các chất hữu cơ

1. Đặc điểm chung 360
2. Mô tả khoáng vật 360
Chỉ dẫn tra cứu khoáng vật 363
Bảng tên khoáng vật 367
Tài liệu tham khảo 385

LỜI TÁC GIẢ

Khoáng vật học là một môn khoa học, cũng như các khoa học khác, đã trải qua một chặng đường phát triển lâu dài. Trong quá trình phát triển, sự tiến bộ của khoa học kỹ thuật đã làm thay đổi quan điểm về khoáng vật, về nhiệm vụ và đối tượng của khoáng vật học, nhưng những thay đổi đó cũng không làm ảnh hưởng tới nội dung cơ bản của **khoáng vật học.**

Giáo trình khoáng vật học bao gồm hai phần: Cơ sở lý thuyết khoáng vật học và mô tả khoáng vật.

Phần thứ nhất là các vấn đề tổng quát: Những khái niệm về khoáng vật, trạng thái, mối liên kết, cấu trúc, các đặc tính hoá học, hình thái, các tính chất vật lý và các phương pháp nghiên cứu khoáng vật. Các quá trình địa chất tạo khoáng và tổ hợp cộng sinh khoáng vật đặc trưng là một trong những nội dung cơ bản của giáo trình này.

Phần thứ hai là mô tả khoáng vật: Giới thiệu các lớp khoáng vật từ các nguyên tố tự sinh, sulfua, halogienua, oxit, silicat, hợp chất của các muối axit kiểu H_nXO_3, H_nXO_4 và cuối cùng là các khoáng vật hữu cơ.

Giáo trình **Khoáng vật học** được biên soạn công phu trên cơ sở tập bài giảng **Khoáng vật học** đã được dùng để giảng dạy cho sinh viên Khoa Địa chất hơn 30 năm qua và hàng năm đều được bổ sung những tư liệu mới. Trong giáo trình **Khoáng vật học** các thông số ô mạng, các hằng số quang học, các giá trị vạch rơngen chính được đưa vào để mô tả và tra cứu khoáng vật thuận lợi hơn. Các phương pháp tính công thức khoáng vật được giới thiệu chi tiết nhằm giúp cho việc tính công thức thực nghiệm của khoáng vật. Đặc biệt, việc phân tích tổ hợp cộng sinh khoáng vật dựa trên cơ sở hoá lý sẽ giúp cho việc lý giải nguồn gốc khoáng vật một cách chính xác và khoa học.

Giáo trình **Khoáng vật học** đã được tập thể tác giả là PGS.TS Đỗ Thị Vân Thanh, TS Trịnh Hân biên soạn. PGS.TS Đỗ Thị Vân Thanh chịu trách nhiệm chủ biên và biên soạn phần mở đầu, chương 1, 2, 4, 5, mục 1, 3 của chương 6 và toàn bộ phần mô tả khoáng vật từ chương 7 đến chương 14. TS Trịnh Hân biên soạn chương 3 và mục 2 của chương 6.

Giáo trình **Khoáng vật học** dùng để giảng dạy cho sinh viên đại học thuộc ngành Địa chất và các ngành khác có liên quan đến địa chất. Đồng thời giáo trình có thể là tài liệu tra cứu phục vụ cho nghiên cứu các vấn đề địa chất liên quan đến khoáng vật.

Trong giáo trình **Khoáng vật học** xuất bản lần thứ 2, nội dung và hình thức đã được bổ sung và chỉnh sửa. Đặc biệt, giáo trình đã được bổ sung thêm các phương pháp hiện đại nghiên cứu khoáng vật (chương 5). Một số biểu đồ hoá lý mới được bổ sung để giúp cho việc luận giải quá trình tạo khoáng (chương 6). Hình ảnh khoáng vật màu cho phần mô tả khoáng vật từ chương 8 đến chương 13 đã được khai thác từ một số trang web [16] (TS. Nguyễn Thùy Dương). Một số khoáng vật được bổ sung thêm về thành phần hóa học, thông số ô mạng... Vị trí một số nhóm khoáng vật cũng được thay đổi cho phù hợp về sự phân loại: Từ chương 11 nhóm khoáng vật thạch anh được chuyển sang chương 12 và nhóm khoáng vật wolframit được chuyển sang chương 13. Phần lớn các tên khoáng vật được sửa đổi theo Tự điển Địa chất Anh – Việt [14] và Tự điển khoáng vật học bằng tiếng Nga [9]. Ở phần cuối giáo trình là bảng tên khoáng vật và tên một số đá theo tiếng Việt, tiếng Anh và tiếng Nga để giúp độc giả thuận tiện trong việc tra cứu tài liệu. Tuy nhiên, không thể tránh khỏi những thiếu sót nhất định, chúng tôi thành thật mong được sự góp ý của bạn đọc.

Trong quá trình hoàn thành giáo trình **Khoáng vật học**, tập thể tác giả luôn nhận được sự giúp đỡ của Đại học Quốc gia Hà Nội, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Khoa Địa chất và các đồng nghiệp. Tập thể tác giả xin bày tỏ lòng biết ơn.

Các tác giả

MỞ ĐẦU

Lớp vỏ cứng ngoài cùng của Trái Đất được tạo nên từ đá và quặng khác nhau. Những đá và quặng đó là sản phẩm của quá trình tự nhiên. Chúng là những tập hợp của các thành phần được đặc trưng bởi những đặc tính nhất định: thành phần, cấu trúc, tính chất vật lý... Các hợp phần đó có tên gọi là ***khoáng vật***. Tất cả các tính chất của khoáng vật, nguồn gốc phát sinh, phát triển, biến đổi của khoáng vật được một môn khoa học đặc biệt nghiên cứu gọi là ***khoáng vật học***.

Khoáng vật học là một trong những môn học cơ sở của khoa học Địa chất và liên quan chặt chẽ với toán học, hóa học, vật lý, tinh thể học, thạch học, khoáng sản học, địa hóa học và nhiều môn học khác thuộc khoa học Địa chất.

Nếu xét trên quan điểm phát sinh thì khoáng vật là những hợp chất hoá học tự nhiên, ít khi là những nguyên tố tự nhiên. Chúng được thành tạo trong những quá trình hoá lý nhất định, xảy ra trong vỏ Trái Đất. Đa số khoáng vật là hợp chất rắn có tính chất hoá học, lý học nhất định, liên quan chặt chẽ với thành phần hoá học, cấu trúc tinh thể của chúng. Mỗi khoáng vật đều được thành tạo trong điều kiện hoá lý nhất định - điều kiện nhiệt độ, áp suất, nồng độ các hợp phần hoá học.

Ngày nay, chúng ta đã biết rất nhiều khoáng vật có tầm quan trọng trong thực tế. Nhiều khoáng vật của Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Sn, W, Mo... được ứng dụng trong công nghiệp luyện kim. Nhiều khoáng vật như kim cương, asbest, thạch anh, feldspar, mica, thạch cao... có thể dùng dưới dạng nguyên liệu không phải chế biến. Những khoáng vật như vàng, bạc, bạch kim, kim cương, ruby, saphir, emerald... được dùng để làm đồ trang sức quý giá.

MỘT SỐ KHÁI NIỆM HIỆN ĐẠI VỀ KHOÁNG VẬT

Ngày nay, nhiều nhà nghiên cứu cho rằng, khoáng vật là những vật thể kết tinh đồng nhất về lý học và hoá học, được thành tạo nhờ các quá trình hoá lý tự nhiên.

Về quan điểm hoá lý: Khoáng vật là pha rắn. Sự bền vững của khoáng vật phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất và thành phần hoá học của môi trường. Với sự tăng cao của áp suất, khoáng vật có thể bị biến đổi về cấu trúc tinh thể; hoặc nếu nung nóng thì khoáng vật sẽ bị nóng chảy. Ngược lại khi làm lạnh dung thể, ngưng đọng khí hoặc làm bão hoà dung dịch thì pha rắn sẽ xuất hiện.

Theo quan điểm vật lý: Khoáng vật là những vật thể kết tinh với kích thước giới hạn. Những vật thể này gọi là cá thể khoáng vật. Những cá thể khoáng vật thường liên kết với nhau tạo nên các loại đá, các loại quặng của các thể địa chất khác nhau: thể xâm nhập, các mạch, các vỉa quặng...

Theo quan điểm hoá tinh thể: Khoáng vật là những cá thể được đặc trưng bởi cấu trúc tinh thể, tức là có những đặc điểm nhất định về trật tự sắp xếp các hạt (ion, nguyên tử...) thành phần. Nếu khoáng vật có cùng thành phần nhưng khác nhau về cấu trúc thì sẽ thuộc những dạng khoáng vật khác nhau.

Trong khoáng vật học, thuật ngữ biến thể khoáng vật thường được sử dụng. Các biến thể khoáng vật khác nhau xuất hiện khi có sự thay đổi về thành phần hoá học, cấu trúc, tính chất vật lý và hình thái.

Những biến thể hoá học được đặc trưng bởi hàm lượng các nguyên tố tạp chất trong giới hạn tự nhiên nhất định. Ví dụ: Sphalerit giàu sắt gọi là magmatit.

Những biến thể cấu trúc của khoáng vật được đặc trưng bởi sự thay đổi cấu trúc khi thành phần không đổi: Dạng cấu trúc trái, phải của thạch anh; Khoáng vật với sự phân bố có qui luật và không có qui luật các nguyên tố trong cấu trúc tinh thể, có nghĩa là có độ trật tự khác nhau: Microclin - orthoclas - sanidin. Khoáng vật có cấu trúc lớp với sự thay đổi thứ tự các lớp trong cấu trúc: Muscovit, molybdenit...

Những biến thể hình thái khoáng vật. Khoáng vật có cùng thành phần nhưng hình dạng tinh thể hoặc tập hợp tinh thể khác nhau sẽ tạo nên những biến thể khác nhau: Chalcedon là một biến thể ẩn tinh của thạch anh. Selenid là biến thể dạng sợi song song của thạch cao.

Biến thể vật lý khoáng vật được đặc trưng bởi tính chất vật lý đặc biệt, chủ yếu là tính chất quang học như độ trong suốt, màu: Beryl màu xanh lục có tên là emerald, beryl màu xanh da trời - aquamarin; Thạch anh trong suốt còn gọi là pha lê, thạch anh có màu tím gọi là amethyst.

Bằng phương pháp nhân tạo đã tạo được một loạt khoáng vật: Thạch anh quang học, kim cương, corindon, emerald... Nhiều khoáng vật được thành tạo nhờ sinh vật như: Lưu huỳnh tự sinh, calcit, apatit trong xương sinh vật, fluorit có trong răng ...

Ngày nay đã xác định được trên 4000 dạng khoáng vật và cũng có khoảng trên 4000 khoáng vật. Mỗi năm lại xác định thêm vài chục khoáng vật.

Những nguyên tố phổ biến nhất trong khoáng vật: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti.

Các nguyên tố phổ biến trung bình: S, Cl, C, Mn, H. Các nguyên tố ít phổ biến: Cu, B, Be, Pb, Sb, As, Bi, Se, U, Ag, Te... Một số nguyên tố không phổ biến và chỉ tồn tại ở dạng phân tán: Rb, khí trơ, một số nguyên tố đất hiếm.

Khoáng vật học là một trong những môn khoa học cơ sở của khoa học Địa chất. Do đó khi học môn khoáng vật học, yêu cầu:

- Nắm vững lý thuyết cơ bản về khoáng vật; nắm vững các tính chất của khoáng vật để xác định khoáng vật.

- Biết vận dụng những hiểu biết đó trong việc quan sát các thành tạo địa chất ngoài thực địa.

- Biết được những ứng dụng cơ bản của các khoáng vật, các khoáng vật quặng quan trọng ở Việt Nam.

LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN KHOÁNG VẬT

Thời kỳ phôi thai

Thời kỳ đầu người ta sử dụng khoáng vật (hay còn gọi là "đá") làm dụng cụ lao động, đồng thời làm thứ vũ khí đáng tin cậy để tấn công và tự vệ.

Trong thời kỳ đồ đá, cách đây khoảng một triệu năm, người cổ xưa đã biết khoảng 40 khoáng vật. Một trong những người đầu tiên là Teophrat (371 - 286 trước Công nguyên) - người Hy Lạp, đã phân khoáng vật làm 3 nhóm: kim loại, đá và đất.

Bruni (972 - 1048) là nhà vạn vật học thiên tài của Uzobekistan, đồng thời là nhà toán học và thiên văn học đã mô tả khoáng vật một cách tuyệt diệu. Lần đầu tiên trong lịch sử khoáng vật học, Bruni đã sử dụng các hằng số lý học như độ cứng và tỷ trọng để xác định khoáng vật.

Tiếp theo, nhà bác học Avixen, đã phân chia khoáng vật ra 4 loại:

Đá và đất

Kim loại

Các khoáng sản cháy

Muối

Trong giai đoạn này, khoáng vật học mới ở trạng thái phôi thai. Các khoáng vật đều gọi là quặng. Cách phân loại còn thô sơ. Chưa có quan niệm về hoá học và nguyên tố hoá học, cho nên cũng chưa có quan niệm về bản chất hoá học của các khoáng vật.

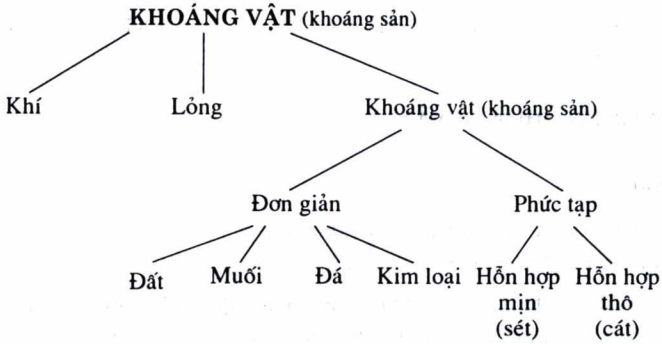
GIAI ĐOẠN ĐẦU CỦA SỰ PHÁT TRIỂN KHOÁNG VẬT HỌC

Người có ảnh hưởng lớn đến việc phát triển Địa chất - khoáng vật học đó là nhà bác học Đức Agricola (1494 - 1555). Agricola đã phân loại khoáng vật dựa trên cơ sở

tính chất vật lý và hình thái của khoáng vật (màu, ánh, độ trong suốt, tỷ trọng, độ cứng, độ giòn, mùi, vị, cát khai, độ hoà tan ... và hình dạng bên ngoài).

Trên cơ sở đó khoáng vật được phân loại như sau:

Tuy sơ đồ phân loại khoáng vật của Agricola có chi tiết hơn, nhưng khái niệm về khoáng vật và khoáng sản vẫn chưa rõ ràng.



Sự phân loại này của Agricola đã được ghi nhận trong nhiều công trình của các nhà bác học khác cho đến thế kỷ thứ 19 (1817), tuy còn nhiều điểm chưa hợp lý.

Ở Nga, viện sĩ Lomonosov (1711 - 1765) đã đặt cơ sở và phát triển việc nghiên cứu khoáng vật học. Lomonosov phân loại khoáng vật dựa trên cơ sở tính chất vật lý và tính chất hoá học. Ông phân khoáng vật thành 8 lớp:

Kim loại

Bán kim loại

Khoáng vật cháy

Muối

Đá và đất

Quặng

Đá quý

Đá thuốc (dùng làm thuốc)

Tiếp theo, nhà bác học Servegin (1765 - 1826) đã tiến hành mô tả khoáng vật khá chi tiết về hoá học khoáng vật, kinh tế khoáng vật học, lịch sử khoáng vật học. Servegin đã công bố nhiều công trình nghiên cứu về hình dạng, tính chất vật lý, thành phần hoá học của khoáng vật, các tổ hợp cộng sinh khoáng vật.

Đầu thế kỷ 19, khoáng vật học đã thực sự là một môn học độc lập, nhờ có những kết quả nghiên cứu về hình thái học của tinh thể, về hoá học và việc hoàn thiện các phương pháp nghiên cứu khoáng vật.

Viện sĩ N.I. Cocsarov (1818 - 1892) đã có những cống hiến lớn lao cho nền khoáng vật học nước Nga. Tất cả các tài liệu mô tả, đo vẽ tinh thể được ông công bố trong 11 tập sách "Tài liệu về khoáng vật học nước Nga".

Nhà tinh thể học người Đức, Goldsmid (1853 - 1930) là tác giả của "Atlat dạng tinh thể".

Toàn bộ những công trình này là cơ sở cho một ngành khoa học mới "Hoá tinh thể" ra đời. Người cống hiến nhiều trong lĩnh vực này là nhà bác học Grot (1843 - 1927), Fedorov (1853 - 1919).

GIAI ĐOẠN HIỆN ĐẠI CỦA QUÁ TRÌNH PHÁT TRIỂN KHOÁNG VẬT HỌC

Trên cơ sở của khoa học về hoá học, trong khoáng vật học đã xuất hiện những khái niệm cơ bản đầu tiên về sự hình thành và nguồn gốc khoáng vật. Đã có những kết quả thực nghiệm tạo khoáng vật, những kết quả nghiên cứu sự chuyển pha của khoáng vật. Hai môn khoa học hoá lý và hoá keo đã có ảnh hưởng lớn tới sự phát triển học thuyết về nguồn gốc khoáng vật.

Đầu thế kỷ 20, xuất hiện một hướng nghiên cứu mới: "Hoá học sinh thành" trong khoáng vật học. Viện sĩ Vernadsky (1863 - 1945) coi khoáng vật học như "Hoá học của vỏ Trái Đất", còn khoáng vật giống sản phẩm của các phản ứng hoá học tự nhiên.

Người tiếp tục phát triển học thuyết của Vernadsky, là viện sĩ Ferxman (1883 - 1945). Những cống hiến lớn lao của Ferxman đóng vai trò quan trọng trong quá trình phát triển khoáng vật học hiện đại và địa hoá học.

Hiện nay, hướng nghiên cứu về môi trường hoá lý trong tự nhiên dẫn đến hình thành các tổ hợp khoáng (Korjinsky, Sobolev, Jiaricov, Maracusev, Pertruc...), hướng nghiên cứu về hình thái sinh thành (Lemlein, Safranosky, Grigoriev...), hướng nghiên cứu hoá tinh thể (Belov, 1891 - 1982), hướng nghiên cứu vật lý khoáng vật (Barsanov, Povarenưc, Mavfunin...) đã làm cho khoáng vật học hiện đại ngày càng phát triển và có nhiều ứng dụng thực tế quan trọng.

Ý NGHĨA VÀ VAI TRÒ CỦA KHOÁNG VẬT HỌC TRONG NỀN KINH TẾ

Những hiểu biết về thế giới khoáng vật, sự xuất hiện và phát triển của khoáng vật học luôn luôn gắn liền với yêu cầu thực tế của loài người. Sự phát triển sức sản xuất trong tất cả các giai đoạn phát triển của xã hội loài người liên quan với việc sử dụng trực tiếp khoáng vật hay từ chúng tinh chế ra những kim loại quý.

Khoáng vật đóng vai trò quan trọng trong nền kinh tế, trong công nghiệp, nông nghiệp, đời sống hàng ngày ...

Fe được tinh chế từ hematit, goetit, magnetit là nguyên liệu cho luyện kim đen. Al, Cu, Pb, Zn, Ni, Co... được tinh chế từ một loạt các khoáng vật khác nhau: quặng đồng xám, galenit, sphalerit ... cần thiết cho việc chế tạo thiết bị trong công nghiệp đóng tàu, chế tạo máy bay v.v...

Rất nhiều khoáng vật được sử dụng trong nông nghiệp và công nghiệp: sylvin (KCl), apatit ($Ca_5[PO_4]_3(F,OH)_2$), phosphorit được dùng làm phân bón. Pyrit được dùng trong điều chế axit sulfuric. Talc, barit được dùng trong công nghiệp cao su. Asbest, graphit, sillimanit... được dùng trong sản xuất vật liệu chịu lửa. Talc, kaolinit được dùng trong công nghiệp làm giấy. Feldspar, kaolinit được dùng trong công nghiệp sứ, gốm... Halit (NaCl) không thể thiếu được trong đời sống hàng ngày của mọi người.

Nói chung nguyên liệu khoáng vật đóng vai trò quan trọng trong nền kinh tế và đời sống hàng ngày của loài người.

Ở Việt Nam, khoáng vật cũng đã góp phần vào phát triển kinh tế quốc dân. Nhiều nguyên liệu khoáng vật đã được ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp.

Có rất nhiều công trình nghiên cứu về khoáng vật, song cho đến nay vẫn chưa có một tuyển tập chuyên khảo về khoáng vật ở Việt Nam. Tuy nhiên trong một số tạp chí chuyên ngành, tuyển tập các công trình khoa học được công bố tại các hội nghị Địa chất toàn quốc, trong các luận án Tiến sỹ, các đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản cũng đã nêu lên đặc điểm một số khoáng vật ở Việt Nam.

Các thế hệ mica, các khoáng vật phụ granat, beryl, tourmalin, apatit, các khoáng vật hiếm uraninit, autunit, torbernit, độ trật tự của feldspar ... đã được nghiên cứu chi tiết (Đỗ Thị Vân Thanh, luận án PTS, 1985), các khoáng vật thứ sinh trong vỏ phong hoá laterit (Mai Trọng Nhuận, luận án PTS, 1985) ...

Trong thời gian gần đây đã có nhiều công trình nghiên cứu về địa hoá - khoáng vật của vàng (Au) trong vỏ phong hoá laterit ở Việt Nam (Đỗ Thị Vân Thanh, 2000), nghiên cứu về đá quí, ruby, saphir (Nguyễn Ngọc Trường, Nguỵ Tuyết Nhung, 2000 - 2005), đặc điểm địa hoá một số khoáng vật trong các thành tạo siêu mafic đới Sông Hồng: olivin, pyroxen, amphibol, spinel... (Trần Trọng Hoà và nnk, 2000), đặc điểm khoáng vật của khối siêu mafic núi Nưa (Đỗ Thị Vân Thanh, Nguyễn Thuỳ Dương, Trần Thị Thanh Nhàn, 2005).

Hy vọng trong thời gian tới, tập thể các nhà nghiên cứu khoáng vật sẽ cho ra đời một tuyển tập "*Khoáng vật của Việt Nam*".

Chương 1

TRẠNG THÁI, MỐI LIÊN KẾT VÀ CẤU TRÚC CỦA KHOÁNG VẬT

1. TRẠNG THÁI CỦA KHOÁNG VẬT

Tuỳ theo ba trạng thái của vật chất mà phân biệt ba trạng thái của khoáng vật: rắn, lỏng và khí. Bất cứ một chất vô cơ nào cũng có trạng thái nhất định ở nhiệt độ và áp suất nhất định. Nếu nhiệt độ và áp suất thay đổi thì trạng thái của vật chất cũng thay đổi. Dưới áp suất khí quyển và nhiệt độ trong phòng thí nghiệm, đa số khoáng vật ở trạng thái rắn. Khi nhiệt độ tăng cao, khoáng vật nóng chảy.

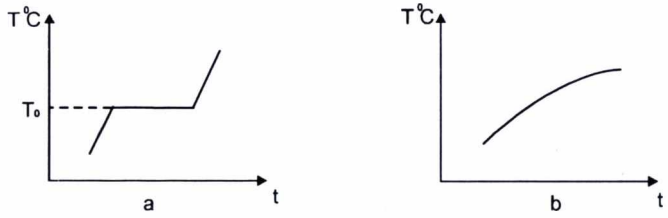
1.1. Trạng thái kết tinh

Mỗi chất kết tinh đều có nhiệt độ nóng chảy nhất định. Ở nhiệt độ đó vật chất hấp thụ nhiệt để đổi trạng thái. Đặc điểm này của chất kết tinh liên quan chặt chẽ với sự sắp xếp có quy luật và sự phối trí của nguyên tử trong cấu trúc tinh thể.

Ví dụ: Tinh thể thạch anh, feldspar, muscovit...

1.2. Trạng thái vô định hình

Chất rắn có cấu trúc hỗn độn, nghĩa là các nguyên tử sắp xếp không có quy luật gọi là chất vô định hình (dạng thuỷ tinh). Chúng thuộc loại những chất đẳng hướng. Khác với chất kết tinh, chất vô định hình khi bị nung nóng thì có sự chuyển biến dần dần từ trạng thái này sang trạng thái khác.



Hình 1.1. **Sự biến đổi trạng thái của khoáng vật**
a - Chất kết tinh; b - Chất vô định hình

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRUNG TÂM HỌC LIỆU

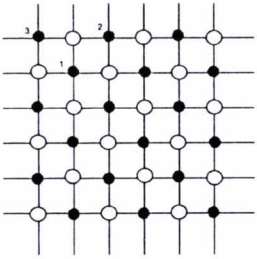
Khoáng vật có trạng thái vô định hình xuất hiện trong điều kiện nhiệt độ của dung thể hạ xuống một cách đột ngột, rất nhanh, hoặc do quá trình ngưng keo...

Ví dụ: Thuỷ tinh núi lửa. Một số khoáng vật được thành tạo trong quá trình oxi hoá khoáng vật sulfua, sự phá huỷ silicat trong điều kiện trên mặt đất. Opal-keo: $SiO_2.nH_2O$ là ví dụ điển hình cho loại khoáng vật này. Nó được tạo nên từ những hạt có kích thước vô cùng nhỏ (khoảng 1μm). Khoáng vật metamict cũng có trạng thái vô định hình, nhưng nó vẫn giữ được hình dạng bên ngoài như ban đầu, mặc dù trong quá trình phân huỷ, thể tích khoáng vật thường tăng lên.

1.3. Trạng thái keo

Trạng thái keo đặc trưng cho hệ không đồng nhất. Trong hệ đó các hạt vật chất phân bố trong môi trường phân tán - như nước, khí hoặc thể rắn. Những phần tử phân tán này có thể có cấu trúc tinh thể, thậm chí có dạng tinh thể. Song chúng khác với các phần tử lớn và các tinh thể bởi tính chất bề mặt đặc biệt - có tỉ diện tích bề mặt cao. Cứ $1cm^3$ vật chất phân tán với kích thước trung bình của các hạt khoảng 1μm thì sẽ có tỉ diện tích bề mặt vài trăm m^2. Những phần tử này có khả năng hấp phụ cao. Do sự hấp phụ ion và phân tử trên bề mặt, các phần tử phân tán có bề mặt tích điện như nhau. Các phần tử này tồn tại lơ lửng trong môi trường phân tán nhờ có lực va chạm tĩnh điện. Trạng thái của chất phân tán và môi trường phân tán có thể là pha rắn, nước và khí.

	Chất phân tán	Môi trường phân tán
Khói thuốc lá, bồ hóng	r	K
Sương mù	l	K
Bùn chữa bệnh	r	L
Nước suối sulfua hydro	k	L
Nhũ tương sữa	l	L
Bitum trong tinh thể lưu huỳnh	l	R
Bao thể oxit Fe trong calcit	r	R
Bọt khí trong thạch anh màu trắng sữa	k	R



Hình 1.2. **Kiến trúc tinh thể của AgBr**

• Ag

O Br

Bản chất của hạt keo

Các phần tử phân tán trong dung dịch keo tích điện. Điều đó có thể chứng minh dễ dàng bằng cách cho một dòng điện qua dung dịch. Điện tích của tất cả các hạt keo của một chất keo đều giống nhau, nhờ đó mà hạt nọ đẩy hạt kia tạo nên thế cân bằng của chúng trong môi trường phân tán. Các hạt keo tích điện do chúng hấp phụ được một loại ion có trong dung dịch (môi trường phân tán).

Ví dụ: Phần tử phân tán AgBr có kiến trúc tinh thể như hình 1.2.

Xét điện tích Ag ở các vị trí:

1. Ag nằm trên mặt giới hạn, có 5 Br bao quanh. Do đó 1/6 hoá trị không bão hoà.
2. Ở cạnh giới hạn, có 2/6 hoá trị không bão hoà.
3. Ở góc giới hạn, có 3/6 hoá trị không bão hoà.

Đối với Br cũng tương tự. Do thiếu hụt điện tích trên bề mặt của các phần tử phân tán mà chúng có khả năng hấp phụ Br hoặc Ag. Các ion Ag hoặc Br nằm trên bề mặt các phần tử phân tán tạo thành lớp khuếch tán. Nếu trong môi trường thừa Br thì hạt keo mang điện tích âm (-), nếu thừa Ag, hạt keo mang điện tích dương (+).

Các loại keo trong tự nhiên: Trong tự nhiên luôn luôn tồn tại các loại keo âm và keo dương.

Keo dương: Hydrat Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2, ZrO_2, CdO, CeO, các keo $CaCO_3$, $MgCO_3$ và CaF_2 ...

Keo âm: SiO_2 , S, V_2O_5, SnO_2, PbS, CdS, As_2S_3, Sb_2S_3, Au, Ag, Pt ....

Trong vỏ Trái Đất có rất nhiều khoáng vật dạng keo. Phân biệt chúng với các thành tạo khác bằng kích thước. Kích thước của chúng có thể là 10^{-5} - 10^{-7} cm.

2. MỐI LIÊN KẾT CỦA NGUYÊN TỬ VÀ PHÂN TỬ TRONG CẤU TRÚC KHOÁNG VẬT

2.1. Năng lượng mạng tinh thể

Nếu khoáng vật là những chất kết tinh thì chúng được tạo nên từ các nguyên tử của nguyên tố hoá học chiếm những vị trí nhất định trong mạng tinh thể. Những nguyên tố đó giữ được trạng thái cân bằng nhờ có lực kéo và lực đẩy giữa chúng với nhau. Sự thành tạo bất kỳ một hợp chất hoá học nào - khoáng vật - được coi như sự sắp xếp các nguyên tử tự do mà giữa chúng có khoảng cách nhất định, sao cho lực kéo và lực đẩy giữa các nguyên tử cân bằng nhau. Trong tinh thể khoáng vật, năng lượng cực tiểu tương ứng với trạng thái cân bằng của các nguyên tử, vì trong các hợp chất hoá học, thế năng của nguyên tử nhỏ hơn năng lượng của nguyên tử tự do. Hiệu giữa các đại lượng năng lượng của các nguyên tử tự do và thế năng cực tiểu của các nguyên tử trong các hợp chất được xác định như mức năng lượng của liên kết hoá học. Trong tinh thể học, đại lượng này được gọi là *năng lượng mạng tinh thể*. Có nghĩa là khi thành tạo tinh thể, một phần năng lượng tự do nào đó được toả ra. Ngược lại, để phá huỷ tinh thể, cần một phần năng lượng tương đương. Do đó khi nung nóng khoáng vật, biên độ dao động của các nguyên tử tăng lên đồng thời với sự dịch chuyển tương đối quanh vị trí cân bằng dẫn tới việc tăng khoảng cách giữa các nguyên tử. Khi khoảng cách đó vượt quá khoảng cách trung bình giữa chúng thì khoáng vật bị phá huỷ. Ngược lại, sự tăng cao áp suất sẽ làm cho các nguyên tử khít lại với nhau và khoảng cách giữa chúng giảm đi.

Khoảng cách giữa các nguyên tử là đại lượng rất đặc trưng của tinh thể khoáng vật ở nhiệt độ và áp suất nhất định.

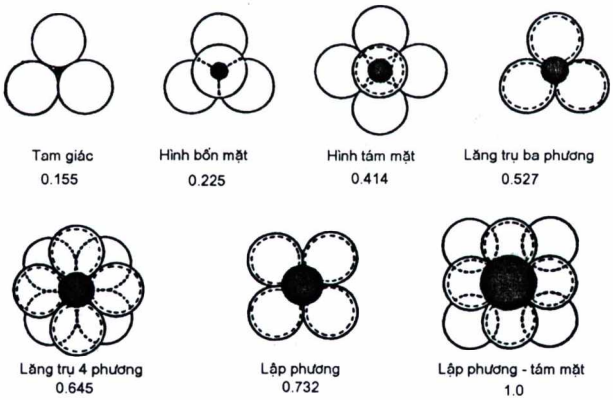
2.2. Số phối trí và đa diện phối trí

Kích thước và cấu tạo điện tử của nguyên tử xác định đặc tính phân bố không gian của chúng trong cấu trúc tinh thể khoáng vật. Sự sắp xếp đó gọi là sự phối trí. Số phối trí chỉ lượng nguyên tử, ion trái dấu hoặc cùng dấu nào đó được phân bố ở khoảng cách gần nhất của một ion cho trước. Sự phân bố không gian của nguyên tử, ion phối trí trong các khoáng vật khác nhau thì khác nhau. Sự phân bố đó tạo nên những hình, mà đỉnh của chúng là tâm của các nguyên tử phối trí. Những hình này được gọi là đa diện phối trí. Số phối trí và hình dạng của đa diện phối trí phụ thuộc vào đặc trưng sự phân bố không gian của các nguyên tử trong khoáng vật. Đa diện

phối trí với số phối trí 12 là dạng đơn giản nhất của sự sắp xếp các nguyên tử có cùng kích thước. Ví dụ, nguyên tố đồng, có số phối trí 12, có nghĩa là cứ một nguyên tử đồng, được bao quanh bởi 12 nguyên tử đồng khác. Muối NaCl: mỗi anion Cl được bao quanh bởi 6 cation Na và ngược lại. Do đó, số phối trí là 6.

2.3. Các dạng liên kết hoá học

Sự phối trí của các nguyên tử trong cấu trúc khoáng vật được xác định bởi dạng liên kết hoá học giữa chúng. Hay nói cách khác, sự phối trí của các nguyên tử được xác định bởi trạng thái của chúng; Trạng thái đó phụ thuộc vào cấu tạo điện tử của các nguyên tử tác dụng tương hỗ và khoảng cách giữa chúng. Mối liên kết ion và cộng hoá trị rất đặc trưng đối với đa số khoáng vật. Khoáng vật với mối liên kết kim loại chiếm lượng ít hơn. Đa số khoáng vật có mối liên kết tàn dư (Van-de-vans) và mối liên kết hydro. Nhưng trong một số khoáng vật, có thể có hai hoặc ba mối liên kết hoá học. Đặc biệt trong các khoáng vật thường có mối liên kết trung gian ion - cộng hóa trị, cộng hoá trị - kim loại.



Hình 1.3. **Tỉ lệ bán kính cation (đen) và anion (trắng) trong các đa diện phối trí khác nhau, đặc trưng cho các khoáng vật có mối liên kết ion điển hình [10]**

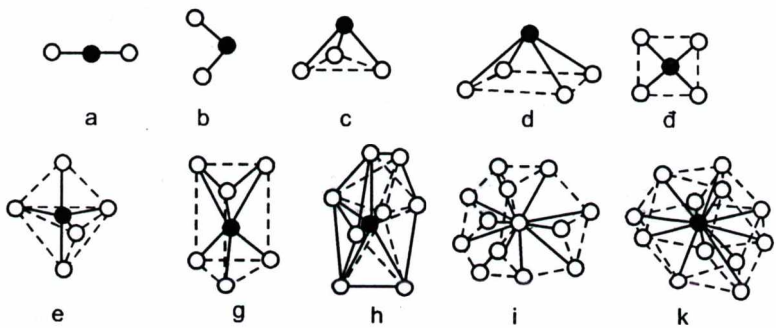
2.3.1. Mối liên kết ion

Mối liên kết ion được đặc trưng bởi lực hút tĩnh điện của các ion trái dấu. Sự phối trí của các nguyên tử trong cấu trúc tinh thể được xác định chủ yếu bởi tỷ lệ kích thước của cation và anion.

Bảng 1.1. **Số phối trí và tỷ lệ bán kính cation, anion**

Tỷ lệ bán kính cation và anion r_k/r_a	Số phối trí	Đa diện phối trí trong các khoáng vật
0,155 - 0,225	3	Tam giác CO_3 - trong calcit
0,225 - 0,414	4	Hình tứ diện SiO_4 - trong olivin
0,414 - 0,732	6	Hình tám mặt SnO_6 - trong casiterit
0,732 - 1,0	8	Lập phương CaF_2 - trong fluorit
1,0	12	Hình ghép 8 mặt - Lập phương - trong khoáng vật sắt tự sinh.

Song đối với nhiều khoáng vật khác có cấu trúc tinh thể đặc trưng và số phối trí của các nguyên tử, đa diện phối trí phụ thuộc vào cấu trúc điện tử của nguyên tử và dạng liên kết hoá học.



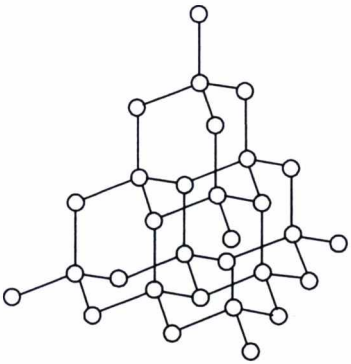
Hình 1.4. **Đa diện phối trí đặc trưng cho khoáng vật có mối liên kết cộng hoá trị:**
a - Đường thẳng; b - Góc (SPT = 2); c - Tháp ba phương (SPT = 3);
d - Tháp bốn phương (SPT = 4); đ - Mặt phẳng vuông (SPT = 4); e - Tháp đôi ba phương (SPT = 5);
g - Lăng trụ ba phương (SPT = 6); h - Mười hai mặt tam giác (SPT = 8);
i - Hình hai bốn mặt tam giác (SPT = 12); k - Hình ghép tám mặt - lập phương (SPT = 12), SPT: số phối trí

2.3.2. Mối liên kết cộng hoá trị

Các nguyên tử ở gần nhau sử dụng chung một cặp điện tử để tạo nên vành ngoài bền vững. Liên kết kiểu này thường đặc trưng cho các hợp chất của một loại nguyên tố. Trong lưu huỳnh tự sinh mối liên kết cộng hoá trị giữa 8 nguyên tử lưu huỳnh với sự sắp xếp $1S^22S^22P^63S^23P^4$. Kim cương có mối liên kết cộng hoá trị đặc trưng. Ở trạng thái cơ bản sự sắp xếp điện tử của carbon $1S^22S^22P^2$. Có hai quỹ đạo 2P không đủ cặp điện tử. Sự chuyển một nguyên tử carbon vào trạng thái kích thích $1S^22S^12P^3$

thường xảy ra nhờ có sự dịch chuyển một điện tử của 2S vào một trong những quỹ đạo 2P bỏ trống đã dẫn tới sự thành tạo kim cương.

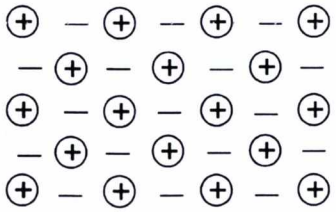
Mỗi nguyên tử carbon lại nối với 4 nguyên tử carbon khác để tạo nên mối liên kết cộng hóa trị.



Hình 1.5. **Cấu trúc của kim cương.**
Một phần liên kết hình bốn mặt SP^3 của nguyên tử carbon

2.3.3. Mối liên kết kim loại

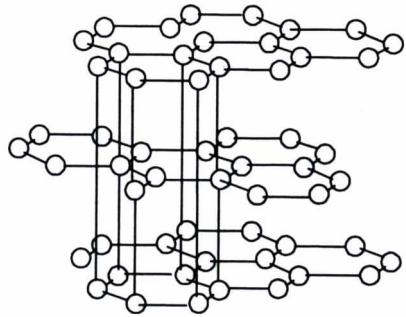
Các điện tử thừa ra ở vành ngoài của nguyên tử không mất đi mà lại tạo thành một đám "khí điện tử" giữa khung được cấu tạo bởi các ion dương. Những đám khí điện tử có thể di chuyển. Do đó, những tinh thể kim loại dẫn điện, dẫn nhiệt tốt. Mối liên kết kim loại không định hướng. Mỗi ion muốn bao quanh mình nhiều ion khác. Số phối trí trong các tinh thể kim loại thường là 12, như tinh thể Fe, Cu, Pt, Os. Tinh thể vàng có số phối trí là 8.



Hình 1.6. **Sơ đồ phân bố điện tử và ion dương trong mối liên kết kim loại**

Đa số khoáng vật có mối liên kết trung gian cộng hoá trị - kim loại; Trong những khoáng vật này thường có mặt các ion của những kim loại chuyển tiếp đặc trưng cho oxit và sulfua. Những nguyên tử trong khoáng vật này thường được đặc trưng bởi những đa diện phối trí khác nhau, liên quan với số lượng và hướng của các vòng điện tử.

2.3.4. Mối liên kết phân tử



Hình 1.7. **Cấu trúc graphit với mối liên kết phân tử giữa các mặt mạng sáu phương của các nguyên tử carbon với mối liên kết tam giác SP^2**

Mối liên kết phân tử đặc trưng cho mối liên kết của những khoáng vật có cấu trúc dị hướng với những khoảng cách khác nhau theo các hướng khác nhau. Ví dụ: Trong graphit, khoảng cách C-C giữa các nguyên tử carbon trong mạng sáu phương là $1,42A^0$ còn giữa các mặt mạng (lớp) là $3,37A^0$.

Mối liên kết phân tử là mối liên kết giữa các phân tử. Giữa chúng có lực kéo do hiệu ứng phân tán, tức là trong phân tử, các điện tử chuyển động và tạo nên sự phân cực chớp nhoáng gây nên lực hút giữa các phân tử. Ngoài ra lực hút còn do hiệu ứng định hướng, hiệu ứng cảm ứng - do tác dụng điện trường của phân tử bên cạnh. Mối liên kết phân tử rất yếu.

2.3.5. Mối liên kết hydro

Liên kết hydro xuất hiện trong trường hợp sử dụng chung proton của các nguyên tử oxy bên cạnh. Việc sử dụng chung proton có ảnh hưởng tới khoảng cách nguyên tử, sự phối trí các nguyên tử trong cấu trúc khoáng vật. Liên kết này đặc trưng cho nước đá H_2O. Các nguyên tử oxy có số phối trí 4 - có nghĩa, mỗi nguyên tử oxy được bao quanh bởi 4 nguyên tử oxy khác, còn nguyên tử hydro thì phân bố giữa 2 nguyên tử oxy khác. Trong cấu trúc tinh thể của nước đá, mỗi phân tử nước được liên kết với

phân tử khác bằng lực tác dụng tương hỗ tĩnh điện yếu - Lực đó coi như là liên kết hydro.

Liên kết hydro còn có trong trường hợp khi phân tử nước có trong cấu trúc khoáng vật tham gia vào phối trí cation.

Ví dụ: Các khoáng vật đặc trưng bởi mối liên kết hydro

Epsomit $Mg[SO_4].7H_2O$

Chalcanthit $Cu[SO_4].5H_2O$

hoặc phân tử H_2O ở dạng kém liên kết hơn trong silicat lớp và zeolit.

3. CẤU TRÚC KHOÁNG VẬT

3.1. Các dạng cấu trúc cơ bản của khoáng vật

Cấu trúc của khoáng vật là sự sắp xếp một cách quy luật các phần tử (ion, nguyên tử) trong mạng tinh thể khoáng vật và các phần tử này liên kết với nhau bằng các mối liên kết. Cấu trúc của khoáng vật được xác định bằng các yếu tố sa u:

- Số lượng các đơn vị cấu trúc (nguyên tử, ion, phân tử) sắp xếp có trật tự trong không gian bởi sức hút tĩnh điện.

- Kích thước tương đối của những đơn vị cấu trúc có liên quan tới mật độ sắp xếp và số phối trí.

- Các mối liên kết hoá học đóng một vai trò quan trọng trong sự phân bố các nguyên tử hay ion trong không gian với sự thành tạo các kiểu cấu trúc.

Bằng phương pháp phân tích Rơngen, có thể xác định được khoảng cách giữa các đơn vị cấu trúc trong mạng tinh thể. Khi đã biết các mối liên kết trong tinh thể và khoảng cách giữa các đơn vị cấu trúc (nguyên tử, ion...) có thể phân loại cấu trúc.

Năm 1954, Boki G.B. đã phân ra 5 loại cấu trúc.

Cấu trúc phối trí: Cấu trúc phối trí đặc trưng bởi khoảng cách như nhau giữa các nguyên tử. Khoáng vật có cấu trúc phối trí, thường là những khoáng vật được đặc trưng bởi mối liên kết kim loại và ion. Trong cấu trúc có sự sắp xếp chặt sít các kim loại (vàng tự sinh), các anion như oxi trong hematit, các cation như calci trong fluorit. Những khoáng vật có nguyên tử hay ion với số phối trí cao thường thuộc về loại cấu trúc phối trí. Thành phần khoáng vật đơn giản, sự liên kết bên trong bền vững. Một số khoáng vật có cấu trúc phối trí như Au, Cu, Pt, halit -NaCl.

Cấu trúc đảo: Cấu trúc đảo được đặc trưng bởi sự khác nhau về khoảng cách giữa các nguyên tử. Sự liên kết trong từng nút (đơn vị cấu trúc) bền vững hơn sự liên kết

giữa các nút trong mạng tinh thể. Khoảng cách giữa nguyên tử của một nút nhỏ hơn khoảng cách giữa các nút của mạng tinh thể.

Ví dụ: Khoáng vật với các gốc anion $[CO_3]^{2-}$, $[SiO_4]^{4-}$ đứng riêng lẻ:

Olivin $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$

Topaz $Al_2[SiO_4](OH,F)_2$

Calcit $Ca[CO_3]$

Dolomit $CaMg[CO_3]_2$

Trong một số khoáng vật silicat khác, các gốc anion phức tạp hơn, ví dụ như $[Si_2O_7]^{6-}$ đặc trưng cho calamin $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2$. H_2O, gốc anion $[Si_6O_{18}]^{12-}$ trong beryl. Các khoáng vật realgar $[As_4S_4]$ và lưu huỳnh $[S_8]$ đặc trưng cho khoáng vật có cấu trúc đảo với các nút của mặt mạng tinh thể là các phân tử. Cấu trúc beryl, tourmalin còn được gọi là cấu trúc vòng, hay đảo vòng.

Cấu trúc mạch: Trong cấu trúc mạch, tất cả các đơn vị cấu trúc nối với nhau thành một mạch và kéo dài theo một hướng. Cũng như trong cấu trúc đảo, khoảng cách giữa các nguyên tử trong giới hạn một đơn vị cấu trúc (nút mạng) nhỏ hơn và mối liên kết hoá học mạnh hơn giữa chúng với nhau. Phân biệt cấu trúc mạch đơn và mạch kép (dải) - Cấu trúc mạch kép được tạo nên từ hai mạch đơn.

Ví dụ:

Cấu trúc mạch đơn:

Enstatit $Mg_2[Si_2O_6]$

Diopsit (pyroxen) $CaMg[Si_2O_6]$

Rutil TiO_2

Cấu trúc mạch kép:

Tremolit $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$

Antimonit Sb_2S_3

Goetit $HFeO_2$ (FeOOH)

Cấu trúc lớp: Cấu trúc lớp được đặc trưng bởi khoảng cách giữa các mặt mạng trong giới hạn lớp nhỏ hơn giữa các lớp và các nguyên tử trong một lớp liên kết chặt chẽ hơn sự liên kết giữa các lớp.

Ví dụ: Các khoáng vật có cấu trúc lớp: graphit (C), talc $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$; brucit $Mg(OH)_2$; thạch cao $Ca[SO_4].2H_2O$; covelin CuS.

Cấu trúc khung: Cấu trúc khung được đặc trưng bởi các đơn vị cấu trúc phát triển đều theo ba hướng trong không gian. Các đa diện phối trí có chung đỉnh hoặc chung cạnh. Các nguyên tử có kích thước lớn phân bố trong các lỗ hổng lớn. Các khoáng vật

có cấu trúc khung như thạch anh SiO_2 và feldspar - albit $Na[AlSi_3O_8]$, microclin $K[AlSi_3O_8]$ và một số khoáng vật khác như boracit $Mg_3[B_3B_4O_{12}]OCl$.

3.2. Đa hình

Hiện tượng kết tinh của vật chất có cùng thành phần ở dạng tinh thể khác nhau thuộc các hệ tinh thể khác nhau gọi là hiện tượng đa hình. Sự biến đổi từ một dạng tinh thể này sang một dạng tinh thể khác gọi là chuyển đa hình. Những khoáng vật có cùng thành phần nhưng khác nhau về cấu trúc tinh thể gọi là biến thể đa hình. Nguyên tử của cùng nguyên tố trong các biến thể đa hình có thể khác nhau về số phối trí.

Ví dụ: Disten $Al_2[SiO_4]O$ - Al^{3+} có số phối trí 6

Andalusit $AlAl[SiO_4]O$ - Al^{3+} có số phối trí 6 và 5

Sillimanit $AlAl[SiO_4]O$ - Al^{3+} có số phối trí 6 và 4

Nếu các biến thể đa hình có cùng số phối trí, thì có thể phân biệt chúng bằng kiểu sắp xếp chặt sít: trong cấu trúc của một số khoáng vật như: sphalerit ZnS, S sắp xếp chặt sít kiểu lập phương. Wurzit ZnS, S sắp xếp chặt sít kiểu sáu phương.

Trong thế giới khoáng vật, rất phổ biến các biến thể đa hình với sự phân bố các nhóm nguyên tử có cùng số phối trí nhưng khác nhau về góc phân bố. Các biến thể đa hình loại này đặc trưng cho kiểu cấu trúc khung có thành phần SiO_2: α và β - thạch anh, β - cristobalit, tridymit và một số khoáng vật khác. Theo quan điểm hoá lý, các biến thể đa hình của khoáng vật là những pha, đặc trưng bởi sự bền vững trong giới hạn nhiệt độ - T, áp suất - P ; Nhiệt độ và áp suất có thể xác định được bằng thực nghiệm và tính toán.

Hiện tượng đa hình rất phổ biến trong khoáng vật. Quan niệm hiện đại cho rằng: "đa hình là đặc tính của cấu trúc mạng tinh thể, xuất hiện khi nung nóng hoặc làm lạnh vật chất". Sự chuyển đa hình một chiều: Aragonit $CaCO_3 \xrightarrow{340^oC}$ calcit; nếu làm lạnh calcit không chuyển thành aragonit. Sự chuyển đa hình 2 chiều: α - thạch anh $\xleftrightarrow{573^oC}$ β - thạch anh. Rất nhiều trường hợp khi chuyển đa hình các biến thể giữ nguyên dạng bên ngoài. Hiện tượng này gọi là ***giả hình***.

Ví dụ: β - thạch anh giả hình theo α - thạch anh.

Calcit giả hình theo aragonit

Pyrit giả hình theo marcasit.

Biến thể đa hình được sử dụng như nhiệt kế và áp kế địa chất.

Nhiệt độ chuyển đa hình phụ thuộc vào áp suất và thành phần hoá học. Ví dụ: Wurtzit $\xrightarrow{1020^oC}$ sphalerit. Nhưng nếu trong thành phần của wurtzit có 17%Fe thì nhiệt độ chuyển đa hình giảm tới 880°C.

4. TÍNH KHÔNG HOÀN CHỈNH CẤU TRÚC KHOÁNG VẬT

Khoáng vật không phải là hệ lý tưởng mà là hệ thực của các nguyên tử tác dụng tương hỗ. Các hệ này được đặc trưng bởi sự sai hỏng có chu kỳ của cấu trúc tinh thể.

4.1. Sai hỏng điểm

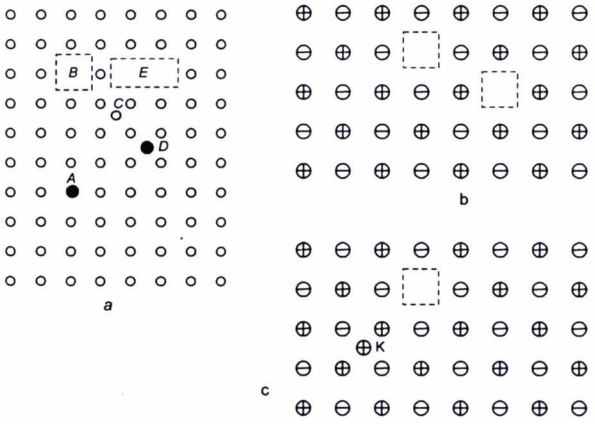
Nút trống, sự có mặt nguyên tử giữa các nút là sự không hoàn chỉnh cơ sở của cấu trúc khoáng vật. Mật độ của sai hỏng kiểu này liên quan chủ yếu với điều kiện nhiệt độ thành tạo - có nghĩa là ở trạng thái cân bằng với nhiệt độ. Vì vậy những sai hỏng điểm gọi là sai hỏng nhiệt hoặc sai hỏng cân bằng.

Nút trống của nguyên tử là những nút tự do, tại đó không có mặt các nguyên tử như trong cấu trúc tinh thể lý tưởng (Hình 1.8).

Ví dụ: Các nút trống của nguyên tử đồng trong tinh thể đồng tự sinh. Đối với khoáng vật có thành phần phức tạp hơn, ví dụ, trong tinh thể có mối liên kết ion có thể có nút trống cation và anion (Hình 1.8b). Các nguyên tử ở giữa các nút xuất hiện bằng cách xâm nhập vào hoặc có thể do sự dịch chuyển từ vị trí trong cấu trúc vào vị trí bên cạnh giữa các nút. Số phối trí của các nguyên tử xâm nhập vào có thể khác số phối trí của các nguyên tử ở vị trí nhất định trong cấu trúc.

Ví dụ: Trong khoáng vật halit - NaCl, các nguyên tử giữa các nút Na chiếm khoang trống tự do hình 4 mặt với số phối trí 4. Sai hỏng điểm của khoáng vật (trừ khoáng vật của nguyên tố tự sinh) được đặc trưng bởi điện tích thừa. Nút trống anion gây nên hiện tượng thừa điện tích dương. Ngược lại, nút trống cation gây nên hiện tượng thừa điện tích âm. Còn các ion giữa các nút gây nên hiện tượng thừa điện tích và mang dấu phụ thuộc vào hóa trị của nguyên tố. Ví dụ, trong fluorit CaF_2, các ion F giữa các nút gây nên thừa điện tích âm.

Thường thường, trong khoáng vật đồng thời tồn tại các sai hỏng điểm khác nhau, với lượng điện tích thừa và dấu khác nhau. Nếu tại những phần riêng lẻ của cấu trúc tinh thể khoáng vật, có một cặp nguyên tử giữa các nút và nút trống nguyên tử thì tạo nên sai hỏng điểm được gọi là sai hỏng Frenken (Hình 1.8c); còn nếu trong cấu trúc của tinh thể khoáng vật có những cặp nút trống cation và anion với sự trung hoà điện tích thì sẽ tạo nên sai hỏng điểm được là sai hỏng Soki.



***Hình 1.8.* Các loại sai hỏng điểm**

a. Trong kim loại . A - Nguyên tử tạp chất thay thế
B - Nút trống
C - Nguyên tử giữa các nút
D - Nguyên tử tạp chất giữa các nút
E - Hai nút trống

b. Cặp nút trống cation và anion trong tinh thể có mối liên kết ion (sai hỏng theo Soki).

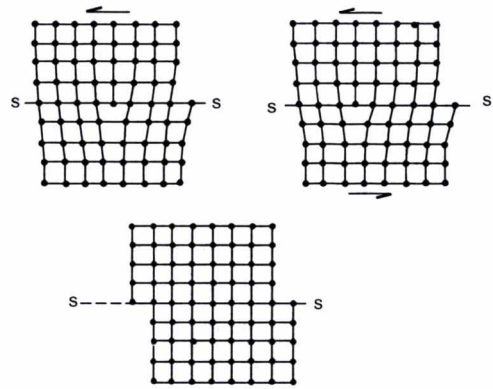
c. Nút trống cation và cation giữa các nút trong tinh thể có mối liên kết ion (sai hỏng theo Frenken). (Theo Milovsky A.V., Kononov O.V. 1982)

Những sai hỏng điểm do phóng xạ thường là những sai hỏng điểm không cân bằng. Những sai hỏng này liên quan tới sự phân huỷ hạt nhân của các nguyên tố và tạo nên các vệt trong cấu trúc. Mật độ các vệt đó được xác định nhờ phương pháp ăn mòn bề mặt khoáng vật. Mật độ các vệt tỷ lệ với lượng phân huỷ các nguyên tố phóng xạ. Do đó sử dụng mật độ các vết để xác định tuổi tuyệt đối của khoáng vật. Trong trường hợp, mật độ các sai hỏng phóng xạ cao thì cấu trúc một loạt các khoáng vật chứa các nguyên tố phóng xạ có thể bị phá huỷ và chuyển sang trạng thái không bền vững, gần với trạng thái thuỷ tinh hoặc vô định hình (pyrochlor, zircon, samarskit...). Khi nung nóng, năng lượng dự trữ do phá huỷ phóng xạ trong các khoáng vật này toả ra rất mạnh. Nhờ năng lượng đó, khoáng vật không bền vững có thể sẽ nóng chảy. Sau khi làm lạnh, chúng sẽ tái kết tinh.

4.2. Sai hỏng đường

Sự sai lệch có qui luật so với sự phân bố một cách lý tưởng các nguyên tử dọc theo một hướng nào đó trong cấu trúc tinh thể khoáng vật gọi là sự biến dạng - sai hỏng đường. Có hai dạng sai hỏng đường:

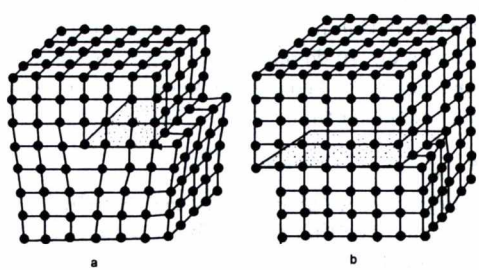
Lệch biên: Lệch biên xuất hiện trong cấu trúc tinh thể khoáng vật khi có thêm một mạng không đầy đủ, hay gọi là nửa mặt mạng (Hình 1.9). Lệch biên xuất hiện do biến dạng cơ học.



Hình 1.9. **Sự biến dạng cấu trúc do lực nén ép**
(Theo Milovsky A.V., Kononov O.V. 1982)

Lệch xoắn: Lệch xoắn là những đường, mà dọc theo đường đó các mặt mạng bị dịch chuyển để tạo nên bậc xoắn. Dọc theo đường lệch đó, cấu trúc sẽ bị bóp lại, hoặc kéo dài ra. Khi đó nguyên tử không ở vị trí với sự phối trí bình thường và mối liên kết kém chặt chẽ. Do có sự lệch mạng đó, điện tích thừa sẽ xuất hiện. Lệch xoắn thường xuất hiện trong quá trình lớn lên của tinh thể.

Tại các đường lệch trong khoáng vật thường chứa các tạp chất khác nhau. Tính chất cơ học và hình dạng khoáng vật cũng thay đổi. Hiện tượng này được quan sát dưới kính hiển vi bằng phương pháp ăn mòn axit. Trên bề mặt khoáng vật sẽ xuất hiện các hố mòn.



Hình 1.10. **Sai hỏng cấu trúc khoáng vật: a - Lệch biên, b - Lệch xoắn**
(Theo Milovsky A.V., Kononov O.V. 1982)

Chương 2

ĐẶC TÍNH HOÁ HỌC CỦA KHOÁNG VẬT

1. THÀNH PHẦN HOÁ HỌC

Bản chất hoá học của khoáng vật được xác định chủ yếu dựa vào sự có mặt của các nguyên tố hoá học tạo nên khoáng vật. Các nguyên tố này chiếm tỷ lệ khối lượng nhất định trong khoáng vật.

Những nguyên tố có số clark lớn thường tạo nên khoáng vật chiếm lượng chủ yếu trong vỏ Trái Đất.

Khoáng vật có thành phần cố định chiếm lượng nhỏ trong số trên 4000 khoáng vật:

Kim cương - C

Thạch anh - SiO_2

Khoáng vật có thành phần thay đổi chiếm lượng chủ yếu và rất phổ biến. Những khoáng vật của nguyên tố tự sinh : Au, Ag, Cu... cũng là khoáng vật có thành phần thay đổi. Đặc biệt đối với khoáng vật silicat và alumosilicat đặc tính này thể hiện rất rõ.

1.1. Nguyên tố chính

Nguyên tố chính là những nguyên tố chiếm lượng chủ yếu trong thành phần khoáng vật. Những nguyên tố này quyết định đặc tính hóa học của khoáng vật và một loạt các tính chất khác của khoáng vật.

1.2. Nguyên tố phụ

Trong khoáng vật các nguyên tố phụ chiếm lượng nhỏ, tồn tại ở dạng thay thế đồng hình hoặc ở dạng tạp chất cơ học.

Như trên đã nêu, vàng tự sinh thường chứa vài phần trăm Ag, Cu. Ở đây Ag, Cu là nguyên tố phụ. Nhưng hàm lượng nguyên tố phụ trong khoáng vật ở các loại hình mỏ khác nhau sẽ không giống nhau. Chúng thay đổi phụ thuộc vào điều kiện thành tạo khoáng vật.

Trong các khoáng vật có thành phần phức tạp, thường chỉ một số nguyên tố bị thay thế. Trong khoáng vật olivin - $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, mỗi ô mạng cơ sở của cấu trúc

chứa một lượng nguyên tố silic và oxy nhất định, chỉ có lượng Fe và Mg thay đổi, mặc dù tổng khối lượng của chúng không đổi.

Trong cấu trúc tinh thể khoáng vật, nguyên tố phụ chiếm một số vị trí của nguyên tố chính, thay thế chúng, hoặc chiếm vị trí giữa các nút mạng, ở các vị trí lệch mạng...

Lượng nguyên tố phụ tăng lên còn do các tạp chất cơ học, dưới dạng bao thể trong khoáng vật, ở ranh giới giữa các cá thể trong tập hợp khoáng vật dạng hạt...

Vai trò chính, phụ của nguyên tố trong khoáng vật cũng phải được hiểu cho đúng. Có những nguyên tố giữ vai trò chính trong khoáng vật này, nhưng lại giữ vai trò phụ trong khoáng vật khác; Ví dụ bari (Ba) là nguyên tố chính tạo nên barit- $Ba[SO_4]$ nhưng lại là nguyên tố phụ trong orthoclas - $K[AlSi_3O_8]$.

Tuy nhiên nhiều nguyên tố không bao giờ tạo nên khoáng vật độc lập: Khí trơ.

Một số vấn đề cần lưu ý, hàm lượng một số nguyên tố trong vỏ Trái Đất rất cao và là nguyên tố chính trong khoáng vật thì số lượng khoáng vật của chúng cũng chiếm tỉ lệ lớn như khoáng vật của silic, nhôm, sắt...

Hàm lượng một số nguyên tố chính trong vỏ Trái Đất

(Theo Dana J.D, 1993)

Phần trăm trọng lượng (%)	Phần trăm nguyên tử (%)	Phần trăm thể tích (%)
O - 46,60	62,55	~ 94
Si - 27,72	21,22	
Al - 8,13	6,47	
Fe - 5,00	1,92	
Ca - 3,63	1,94	~ 6
Na - 2,83	2,64	
K - 2,59	1,42	
Mg - 2,09	1,84	
98,59	100,00	100,00

2. THAY THẾ ĐỒNG HÌNH

Người đầu tiên nhận thấy các nguyên tố có thể thay thế nhau trong cấu trúc tinh thể là Enkha - Mitelic (1819). Ông lấy ví dụ về muối của P và As: $Na_2[HAsO_4].12H_2O$ - $Na_2[HPO_4].12H_2O$. Sau này Mendeleev, Vernadsky, Ferxman, Goldsmid, Belov... đã

mở rộng khái niệm về sự thay thế đồng hình và xác định nguyên nhân của thay thế đồng hình. Quan niệm hiện nay về thay thế đồng hình đó là "khả năng của các nguyên tố thay thế lẫn nhau trong cấu trúc tinh thể mà không làm thay đổi cấu trúc". Ngày nay, trong khoáng vật học, khái niệm " Nguyên tố đồng hình" hay "cấu tử đồng hình" tạo nên các hỗn hợp đồng hình hay các "dung dịch rắn", được sử dụng rộng rãi. Các khoáng vật đứng đầu và cuối của hỗn hợp đồng hình gọi là khoáng vật đồng hình; chúng tạo nên một dãy đồng hình hay loạt đồng hình. Dựa vào mức độ hỗn hợp trong các loạt đồng hình để phân biệt: Đồng hình liên tục (không giới hạn) và đồng hình không liên tục (có giới hạn).

2.1. Đồng hình liên tục

Do có sự thay thế đồng hình nên trong tự nhiên sẽ tồn tại một loạt hỗn hợp đồng hình với sự thay đổi thành phần và tính chất liên tục trong một giới hạn nhất định. Các tính chất của khoáng vật phụ thuộc vào thành phần của chúng. Ví dụ điển hình cho sự thay thế đồng hình liên tục là nhóm plagioclas $Na[AlSi_3O_8]$ - $Ca[Al_2Si_2O_8]$; nhóm olivin : $Mg_2[SiO_4]$ - $Fe_2[SiO_4]$.

2.2. Đồng hình không liên tục

Các nguyên tố chỉ thay thế nhau trong một giới hạn nhất định. Sự thay đổi đáng kể thành phần hoá học của khoáng vật gây nên sự biến đổi có quy luật các hằng số rơngen như thông số ô mạng, các tính chất vật lý như tỷ trọng, độ cứng, chiết suất... Ví dụ thay thế đồng hình giữa orthoclas $K[Si_3AlO_8]$ và anorthit $Ca[Si_2Al_2O_8]$; hoặc sự thay thế giữa Zn và Fe trong sphalerit cũng chỉ xảy ra trong giới hạn nhất định.

Đôi khi hiện tượng đồng hình ít ảnh hưởng đến tính chất vật lý nhưng có thể làm xuất hiện màu và phát quang.

Các cấu tử thay thế đồng hình có thể là nguyên tử của nguyên tố, ion đơn giản, các nhóm ion, gốc anion hoặc phân tử. Có hai loại thay thế đồng hình:

Thay thế đồng hình cùng hoá trị :

Trong trường hợp đơn giản các cấu tử đồng hình là những ion đơn giản hoặc phức tạp có cùng điện tích. Ví dụ loạt đồng hình wolframit $Mn[WO_4]$-$Fe[WO_4]$ ($Mn^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+}$); loạt đồng hình olivin $Mg_2[SiO_4]$ - $Fe_2[SiO_4]$ ($Mg^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+}$).

Trong các đới khác nhau của vỏ Trái Đất, điều kiện về nhiệt động học cũng khác nhau. Do đó khả năng thay thế đồng hình của các nguyên tố cũng khác nhau. Dựa vào kết quả nghiên cứu sự thay thế đồng hình của 3 nguyên tố V, P, As trong đới phong hoá và đới magma cho thấy rằng, trong đới phong hoá, 3 nguyên tố V, P, As thay thế

nhau trong khoáng vật $Pb_5[(V,P,As)O_4]_3Cl$ còn trong đới magma V và As không thay thế P trong khoáng vật apatit $Ca_5[PO_4]_3Cl$. Trên cơ sở này Vernadsky (1910) đã xác định một dãy đồng hình cùng hoá trị phụ thuộc vào điều kiện nhiệt động ở các đới khác nhau : I - Đới phong hoá, II - Đới biến chất, III - Đới magma.

Dãy thay thế đồng hình các nguyên tố (theo Vernadsky)

1. Al. Fe. Cr. Mn. Ti. B. /Y/./Ce/.V
   I
   II
   III

2. Ba. Ca. Sr.Pb
   I.II
   III

3. Br. I. Cl. F. OH
   I
   II.III

4. V. P. As. Sb?
   I

5. Bi. Sb.As
   II.III?

6. NH_4.K.Na.Cs.Rb.Tl.Li.H
   I
   II.III

7. W.Mo
   I

8. Ge. Sn
   I

9. Mg. Mn. Fe. Zn. Be.?Cd. Cu. Ni. Co
   I
   II.III

10. Au. Ag. Hg. Cu. Pb. Tl
    I
    II.III

11. Pt. Fe. Pd. Ir. Rh. Cu
    III

12. Os. Ru. Rh. Ir
    III

13. Ca. Mg, Mn
    I?
    II.III

14. O. F. OH
    III?

15. Co.Fe.Ni
    I
    II

16. Si. Ti. Sn. Zr. Mn. Th
    II.III

17. Nb. Ta
    I.II.III

18. S. Se. Te?
    II.III

Thay thế đồng hình khác hoá trị :

Trong tự nhiên rất phổ biến hiện tượng thay thế đồng hình khác hoá trị. Thay thế đồng hình khác hoá trị chỉ có thể xảy ra với điều kiện tổng điện tích dương và tổng điện tích âm cân bằng trong cấu trúc tinh thể khoáng vật.

Ferxman A.E. đưa ra quy luật về sự thay thế khác hoá trị theo đường chéo (Bảng 2.1).

Bảng 2.1. **Dãy thay thế đồng hình khác hoá trị (theo Ferxman A.E.)**

Nhóm						
I	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**
Li 0,68	Be 0,34	B 0,20				
Na 0,98	Mg 0,74	Al 0,57	Si 0,39			
K 1,33	Ca 1,04	Sc 0,83	Ti 0,69			
Rb 1,49	Sr 1,20	Y 0,97	Zr 0,82	Nb 0,66	Mo 0,68	
Cs 1,65	Ba 1,38	Tr 1,08 - 0,97	Hf 0,86	Ta 0,66	W 0,68	Re 0,72

K	Ca	Fe	Ca	Ti	Tr	Sc	Mg
Ba	Y	Ge	Th	(Nb,Ta)	Th	Zr	Sc

Trong khoáng vật có thể xảy ra sự thay thế đồng thời cation - anion. Ví dụ, trong fluorit - CaF_2 : $Ca^{2+} \leftarrow Tr^{3+}$, $F^- \leftarrow O^{2-}$, tạo nên fluorit với công thức :

$$Ca_{1-n}(\underset{Ca^{2+}}{Tr^{3+}})_n F_{2-n}(\underset{F}{O^{2-}})_n$$

Thay thế 2 nguyên tử của cùng nguyên tố bằng 2 nguyên tử của 2 nguyên tố khác nhau: $2R^{4+} \leftrightarrows R^{2+} + R^{6+}$. Trong casiterit, sự thay thế đồng hình $2Sn^{4+} \leftrightarrows Fe^{2+} + W^{6+}$:

$$Sn^{4+}{}_{1-2n}(\underset{Sn^{4+}}{Fe^{2+}})''_n \cdot (\underset{Sn^{4+}}{W^{6+}})''_n O_2^{2-}$$

Thay thế 2 cặp nguyên tử của các nguyên tố khác nhau, nhưng vẫn giữ được sự cân bằng về điện tích : $R^+ + R^{4+} \leftrightarrows R^{2+} + R^{3+}$. Trong plagioclas có sự thay thế đồng thời $Na^+ + Si^{4+} \leftrightarrows Ca^{2+} + Al^{3+}$, theo sơ đồ sau :

$$Na_{1-n}{}^+(\underset{Na^+}{Ca^{2+}})_n[Si_{3-n}{}^{4+}Al^{3+}(\underset{Si^{4+}}{Al^{3+}})_n{}'O_8^{2-}]$$

Trong một số trường hợp, cùng với sự thay đổi số lượng nguyên tử trong cấu trúc khoáng vật mà vẫn bảo đảm sự trung hoà điện tích sẽ gây nên các nút trống nguyên tử trong mạng tinh thể :

$$R_3^{2+} \leftarrow R_2^{3+} + (V_R)' \quad (V_R \text{ - nút trống})$$

Ví dụ, trong fluorit

$$Ca_{1-3n}^{2+}(Tr^{3+}_{Ca^{2+}})_{2n}(V_{Ca^{2+}})_n"F_2^-$$

hoặc trong ferberit

$$Fe_{1-3n}^{2+}(Sc^{3+}_{Fe^{2+}})_{2n}(V_{Fe^{2+}})_n"W^{6+}O_4^{2-}$$

Ngược lại, đôi khi sự thay thế xảy ra cùng với việc xuất hiện thêm cấu tử giữa các nút mạng. Cũng trong fluorit có thể có sự thay thế như sau :

$$Ca_{1-n}^{2+}(Tr^{3+}_{Ca^{2+}})_nF_2^-(F_i^-)_n'; \ (F_i^- \text{ - cấu tử thừa})$$

Trong một số khoáng vật như pyroxen, amphibol, granat ... thường có sự thay thế theo mạch : $Na^+ \leftarrow Ca^{2+} \leftarrow Y^{3+} \leftarrow U^{4+} \leftarrow Th^{4+}$. Nhờ sự có mặt của một số nguyên tố trung gian mà Na^+ được thay thế bằng Th^{4+}. Đồng thời, trong một số khoáng vật nguyên tố chỉ thay thế nhau theo một hướng nhất định. Ferxman gọi hiện tượng này là sự thay thế đồng hình có hướng.

Ví dụ, trong feldspar K có mặt Ba, nhưng ngược lại, trong khoáng vật của Ba (barit) thì không bao giờ có K.

2.3. Điều kiện thay thế đồng hình

1. Kích thước - bán kính của các ion thay thế : Theo nguyên tắc của Goldsmid, đối với tinh thể khoáng vật có thành phần đơn giản, cấu trúc tương tự thì tỷ lệ hiệu bán kính của các ion thay thế với bán kính ion nhỏ ($\Delta r/r$) không lớn hơn 15%.

$$\frac{R_1 - R_2}{R_2} \times 100 < 15\%$$

Song, trong khoáng vật có thành phần phức tạp, cấu trúc phức tạp thì đại lượng $\Delta r/r$ tới 40%.

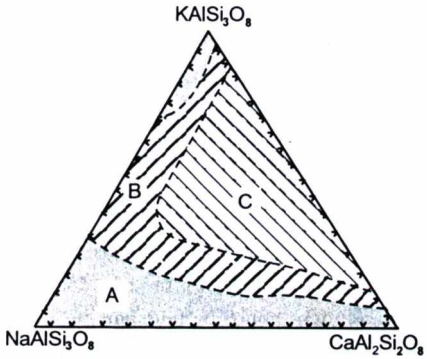
2. Có sự giống nhau về cấu tạo điện tử của các nguyên tố đồng hình, gần gũi về tính chất vật lý và các mối liên kết hoá học trong khoáng vật đồng hình. Hai nguyên tố Na^+ và Cu^+ giống nhau về hóa trị, nhưng khác nhau về cấu tạo điện tử, không bao giờ thay thế cho nhau.

3. Tính phân cực của các nguyên tố tương tự : mặc dù bán kính và hóa trị khác nhau, nhưng trong cấu trúc tinh thể chúng có thể thay thế nhau theo một chuỗi.

Trong mica giầu Mg : Li^{+} (0,69) ← Mg^{2+} (0,75) ← Sc (0,81) ← Zr^{4+}(0,82)

Trong pyrochlor : Na^{+} (0,98) ← Ca^{2+} (1,05) ← Y^{3+} (1,06)

4. Điều kiện hoá lý : Vernadsky là người đầu tiên nêu lên hiện tượng các nguyên tố đồng hình tạo nên trong khoáng vật những tổ hợp tự nhiên (tạo nên loạt đồng hình). Trong điều kiện nhiệt độ cao giới hạn của hỗn hợp đồng hình sẽ lớn hơn so với điều kiện nhiệt độ thấp.



Hình 2.1. **Trường hỗn hợp đồng hình của hệ orthoclas - albit - anorthit (Theo Fogt và Mekinen)**

A. Trường bền vững của dung dịch rắn ở tất cả mọi nhiệt độ.

B. Trường bền vững ở $T^0 > 1000^0C$

C. Trường không tạo hỗn hợp đồng hình (Theo Milovsky A.V, Kononov o.v, 1982)

2.4. Sự phá huỷ dung dịch rắn

Khi nhiệt độ hạ thấp thì những dung dịch rắn ở nhiệt độ cao sẽ bị phân hủy để tạo nên những khoáng vật độc lập, xen kẽ với nhau một cách có qui luật, hoặc tạo nên những bao thể của pha có thành phần gần với thành phần của khoáng vật đồng hình. Điều kiện thành tạo dung dịch rắn liên tục và sự phân huỷ của chúng được biểu hiện trên biểu đồ hoá lý (Hình 2.2). Trên đường cong phân huỷ của hai hợp phần dung dịch rắn A.B có một trường của dung dịch rắn không giới hạn. Dưới đường cong nhiệt độ chuẩn - T_{kp}, dung dịch rắn không bền vững. Ở nhiệt độ T_X, do sự phân huỷ dung dịch rắn có thành phần X, hai pha Ax và Bx được thành tạo. Tỷ lệ số lượng giữa chúng được xác định bởi thành phần của dung dịch rắn. Sản phẩm phá hủy thường ở dạng tấm mỏng, hình kim hoặc có dạng hạt tròn. Chúng định hướng tinh thể có qui luật.

Sự phá huỷ dung dịch rắn được bắt đầu từ sự khuếch tán (sự dịch chuyển) các nguyên tử trong tinh thể. Sự phân huỷ dung dịch rắn không xảy ra, nếu như tốc độ khuếch tán nhỏ, còn tốc độ nguội lạnh của tinh thể nhanh.

Ví dụ : Trong quá trình phun trào của núi lửa (magma liparit), tinh thể sanidin $(K,Na)[AlSi_3O_8]$, được nguội lạnh với tốc độ lớn, do đó sanidin là một pha đồng nhất.

Khác với sanidin, K-Na feldspar của granit hoặc pegmatit được nguội lạnh rất chậm, do đó, trong K-feldspar luôn luôn chứa một lượng albit phân bố có quy luật và tạo nên perthit.

***Hình 2.2.* Biểu đồ phân huỷ dung dịch rắn AB**

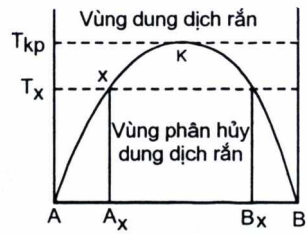
AKB - đường cong phân hủy

T_{KP} - nhiệt độ phân huỷ tới hạn

Tx - nhiệt độ phân huỷ dung dịch rắn thành phần X

Ax, Bx - thành phần hoá học của sản phẩm phân huỷ dung dịch rắn

(Theo Milovsky A.V, Kononov O.V, 1982)



Một lượng nhỏ Fe thay thế Al và chiếm vị trí Al trong cấu trúc của feldspar nhiệt độ cao. Khi nhiệt độ hạ thấp, Fe sẽ tách ra vào tạo pha độc lập - hematit dạng tấm rất nhỏ. Chính hematit đã gây nên màu hồng của feldspar.

Bằng mắt thường khó nhận thấy cấu trúc của dung dịch rắn bị phân huỷ. Riêng trong tinh thể microclin, thấy rõ sự định hướng của các tinh thể albit màu trắng và đặc biệt trong microclin màu xanh - amazonit, hiện tượng này rất dễ nhận biết.

Nhiệt độ phân huỷ dung dịch rắn tương ứng với nhiệt độ cực tiểu của quá trình kết tinh khoáng vật. Khoáng vật với cấu trúc phân huỷ dung dịch rắn có thể sử dụng như nhiệt kế địa chất.

Trong nhiều trường hợp, những bao thể định hướng tạo thành một tinh thể lớn do tái kết tinh cấu trúc phân huỷ để tạo nên sự ghép của hai khoáng vật khác nhau. Ví dụ : Khoáng vật magmatit và titanomagnetit.

Ảnh hưởng của áp suất tới quá trình tạo dung dịch rắn và quá trình phân huỷ chúng chưa được nghiên cứu đầy đủ. Tuy nhiên kết quả thực nghiệm cho thấy, sự gia tăng áp suất sẽ làm giảm độ hỗn hợp của các cấu tử. Mặt khác, giới hạn của dung dịch rắn liên quan không những tới yếu tố hoá tinh thể, áp suất và nhiệt độ mà còn liên quan với nồng độ của tạp chất. Do đó hiện tượng vi đồng hình của khoáng vật được giải thích chủ yếu bằng yếu tố nồng độ. Ví dụ như hàm lượng Cd có ít trong sphalerit, Ni trong olivin, Cr trong beryl. Hàm lượng các nguyên tố tạp chất đó rất ít trong

khoáng vật nói lên chúng có mặt rất ít trong môi trường tạo khoáng. Đồng thời, tỷ lệ nồng độ ion của cùng một nguyên tố nhưng khác hoá trị trong khoáng vật, liên quan với điều kiện oxy hoá khử của quá trình tạo khoáng. Trong nhiều trường hợp, hàm lượng Mo trong scheelit $Ca[(W,Mo)O_4]$ không những phụ thuộc vào nhiệt độ mà còn phụ thuộc vào dạng tồn tại của Mo trong dung dịch tạo khoáng, phụ thuộc vào môi trường oxy hoá hay môi trường khử.

Điều kiện phân huỷ dung dịch rắn: Khi điều kiện nhiệt độ, áp suất, điều kiện môi trường thay đổi thì các khoáng vật sẽ biến đổi. Đặc biệt, các dung dịch rắn được tạo nên ở nhiệt độ cao, khi nhiệt độ hạ thấp chúng sẽ bị phá huỷ. Sự thay đổi môi trường thường dẫn tới sự thay đổi hoá trị của nguyên tố. Trong olivin, các nguyên tố Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} thay thế Mg^{2+}. Trong môi trường oxy hoá, Mn^{2+} sẽ chuyển sang Mn^{4+}, lúc đó Mn không thay thế cho Mg nữa. Trong khoáng vật Pt, có Cu, Ni, Fe, Pd và một số nguyên tố khác. Chúng thay thế Pt. Khi bị oxy hoá thì chúng tách khỏi Pt. Mặt khác, sự phá huỷ dung dịch rắn cũng còn do quá trình hoà tan. Trong quá trình phong hoá, một số nguyên tố có thể tách ra và có thể tạo nên khoáng sàng có giá trị. Ví dụ : Khoáng sàng Ni được tạo nên do olivin bị phong hoá.

3. VAI TRÒ H_2O VÀ NHÓM $(OH)^-$ CÙNG CÁC CHẤT LƯU KHÁC TRONG KHOÁNG VẬT

Trong các nguyên tố tạo đá thì hydro chiếm vị trí quan trọng. Nó có trong thành phần của hơn 2000 loại khoáng vật dưới dạng $(OH)^-$ và H_2O. Khi nung nóng khoáng vật chứa hydro, nước sẽ toả ra. Sự thoát nước khi nung nóng khoáng vật xảy ra trong một hoặc nhiều khoảng nhiệt độ, chứng tỏ nhóm $(OH)^-$ và phân tử H_2O có độ bền vững khác nhau, có nghĩa là chúng có dạng liên kết khác nhau.

3.1. Nước liên kết

Loại nước này có mối liên kết bền vững với cấu trúc tinh thể. Nước liên kết có trong thành phần khoáng vật ở dạng nhóm hydroxyn $(OH)^-$. Nhóm $(OH)^-$ thường có trong thành phần của nhiều silicat, muối oxy, oxit. Trong silicat, nhóm $(OH)^-$ thường thay thế đồng hình với F^-. Ví dụ trong một số khoáng vật : topaz – $Al_2[SiO_4](OH,F)_2$ và phlogopit - $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$. Khi nung nóng, nước liên kết sẽ mất đi ở những nhiệt độ khác nhau và kèm theo sự phá huỷ cấu trúc. Khi mất nước, một số hydroxit sẽ chuyển thành oxit :

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} MgO + H_2O$$

(periklas)

Nhiệt độ mất nước liên kết của một số khoáng vật:

Khoáng vật		**T°C**
Talc	$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	930
Serpentin	$Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$	670
Brucit	$Mg(OH)_2$	410
Diaspo	$HAlO_2$	510
Kaolinit	$Al_2[Si_2O_5](OH)_4$	560

Nước liên kết mất đi cùng với sự thu nhiệt. Hiện tượng này được chứng minh trên đường cong nhiệt.

3.2. Nước kết tinh

Nước kết tinh có mối liên kết kém bền vững hơn trong khoáng vật. Nó chiếm vị trí hoàn toàn cố định trong mạng tinh thể. Những khoáng vật chứa nước kết tinh gọi là chất thuỷ kết tinh. Trong đa số trường hợp nước kết tinh mất đi ở nhiệt độ khoảng 300°C, đôi khi tới 500, 600°C.

Khoáng vật		**T°C**
Hydroboracit	$CaMg[B_6O_{10}].6H_2O$	200 - 385°C
Boronatrocalcit	$NaCa[B_5O_9].8H_2O$	115 - 500°C
Dioptas	$Cu_6[Si_6O_{18}].6H_2O$	200 - 600°C

Sự mất nước kết tinh kèm theo sự phá huỷ mạng tinh thể, tạo nên hợp chất không chứa nước hoặc với lượng nước ít hơn. Tính chất khoáng vật thay đổi. Nước kết tinh có thể mất đi từ từ :

$$Na_2SO_4.7H_2O \rightarrow Na_2SO_4.3H_2O \rightarrow Na_2SO_4$$

Đặc biệt, sự mất nước kết tinh thường liên quan đến sự thay đổi màu của khoáng vật. Chalcanthit $Cu[SO_4].5H_2O$ có màu xanh lam chói do có sự hấp thụ ánh sáng của nhóm $Cu(OH)_2$. Khi chalcanthit bị nung đỏ, mất nước thì bị mất màu. Nếu cho khoáng vật bão hoà nước thì khoáng vật có màu như cũ.

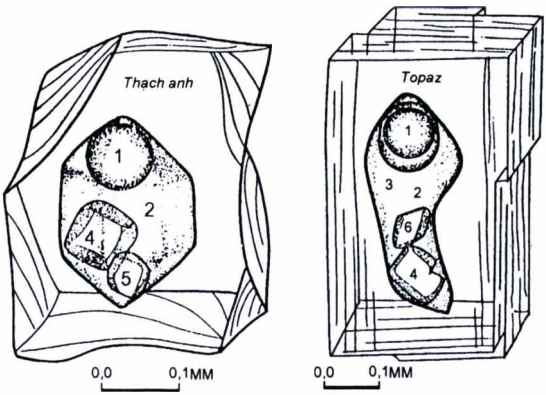
Theo Verner, những chất thuỷ kết tinh phải coi là "phức hợp chất", nghĩa là phân tử nước là một đơn vị cấu trúc của mạng tinh thể, được phân bố ở vị trí nhất định quanh một ion nào đó, tạo nên loại ion phức tạp. Loại nước này được gọi là nước hydrat kết tinh. Trong hợp chất $NiSO_4.6H_2O$; H_2O bao quanh Ni^{2+} tạo nên ion phức tạp $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Do đó để biểu diễn công thức chính xác của chất thuỷ kết tinh, phải viết như sau : $[Ni(H_2O)_6][SO_4]$. Sự thành tạo các chất thuỷ kết tinh xảy ra trong môi trường nước và nhiệt độ thấp.

3.3. Nước tự do

Nước tự do không tham gia vào mạng tinh thể. Nhiều trường hợp, khi nung nóng, nước mất đi một cách từ từ.

- Nước zeolit : Nước zeolit có trong thành phần khoáng vật với cấu trúc tinh thể khá bền vững. Nước zeolit được phân bố trong các lỗ hổng, các mạch rỗng. Trong các khoáng vật alumosilicat với cấu trúc khung như nhóm zeolit, một số khoáng vật khác như beryl kiềm, điopta thường có nước zeolit. Khi nung nóng tới 500°C, khoáng vật zeolit sẽ mất nước từ từ, nhưng cấu trúc vẫn giữ nguyên. Khi được bão hoà nước trở lại, khoáng vật zeolit được khôi phục lại như ban đầu về một số tính chất vật lý như độ trong suốt, tỷ trọng...

- Nước hấp phụ : Nước hấp phụ có mối liên kết kém bền vững nhất. Khi nung nóng tới 110°C, nước mất đi. Phổ biến hơn cả là nước mao quản. Nước loại này thường được giữ trên bề mặt khoáng vật dạng hạt, phân bố ở khoảng giữa các hạt hoặc trong các khe nhỏ. Do đó hàm lượng nước hấp phụ trong khoáng vật tỷ lệ với tỉ diện tích bề mặt. Trong chalcedon nước có tới 5,5-20% trọng lượng. Trong khoáng vật sét, khoáng vật có cấu trúc lớp, các phân tử nước hấp phụ có thể phân bố giữa các lớp. Trong một số trường hợp, khoảng cách giữa các lớp của khoáng vật bão hoà nước sẽ tăng lên. Có nghĩa là, nếu khoáng vật hấp phụ nước thì sẽ nở ra, khi mất nước thì co lại, nhưng mạng tinh thể không bị phá huỷ. Ví dụ montmorilonit $(Al,Mg)_2[Si_4O_{10}](OH)_2.nH_2O$, khi hấp phụ nước, thông số ô mạng c_o dao động trong khoảng 9,6 - 28,4 Å.



Hình 2.3. **Bao thể khí (1), lỏng (2) và các dạng bao thể rắn trong thạch anh và topaz 3- CO_2, 4- Halit, 5- cryolit, 6- Anhydrit (Theo Bulac A.G., 1987)**

- Nước keo : Nước keo nằm trên mặt vật chất phân tán với mối liên kết yếu. Trong opal $SiO_2.nH_2O$ có nước keo. Trong nhiều trường hợp không thể phân biệt được nước keo và nước hấp phụ.

3.4. Chất lưu trong khoáng vật

- Nước bao thể. Nước bao thể là những tàn tích của môi trường tạo khoáng được phân bố trong các lỗ hổng. Theo tính toán của Vernadsky thì nước bao thể trong khoáng vật chiếm 0,1% toàn bộ khối lượng nước của đại dương. Nước bao thể mất đi ở nhiệt độ rất cao. Cùng với bao thể lỏng còn có bao thể khí, cứng. Khi nung nóng tới một nhiệt độ nào đó, các pha khí, lỏng, có thể cả pha rắn sẽ chuyển thành một pha đồng nhất là pha khí. Ứng dụng hiện tượng này để xác định nhiệt độ thành tạo khoáng vật.

4. CÔNG THỨC HOÁ TINH THỂ CỦA KHOÁNG VẬT

Có một số phương pháp ngắn gọn để biểu diễn thành phần hoá học của khoáng vật. Kết quả phân tích hoá học được tính chuyển sang tỷ lệ phân tử hoặc nguyên tử, sau đó viết dưới dạng công thức thực nghiệm, công thức hoá tinh thể hoặc dưới dạng các biểu đồ.

Trong thành phần khoáng vật có hầu hết các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev. Đồng thời những nguyên tố đó có hàm lượng khác nhau trong các khoáng vật khác nhau. Cần phân biệt nguyên tố chính và nguyên tố phụ : nguyên tố chính là những nguyên tố tạo nên khoáng vật - ví dụ, silic tạo nên 500 - 600 khoáng vật. Nguyên tố phụ chiếm hàm lượng nhỏ, tồn tại ở dạng thay thế đồng hình cho nguyên tố chính hoặc dưới dạng tạp chất. Có những nguyên tố không tạo nên khoáng vật độc lập như Rb, In.

4.1. Cách biểu diễn thành phần khoáng vật

4.1.1. Công thức dưới dạng oxit:

Công thức khoáng vật viết dưới dạng oxit là cách biểu diễn thành phần khoáng vật đơn giản, chỉ dùng làm bước trung gian cho việc viết công thức hóa tinh thể. Ví dụ một số công thức sau:

Microclin	$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$
Muscovit	$K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$
Barit	$BaO.SO_3$
Calcit	$CaO.CO_2$

4.1.2. Công thức hoá học cấu thành:

Công thức hoá học cấu thành biểu diễn lượng tương đối giữa các phần trong khoáng vật và một số đặc tính hoá học của chúng. Trước kia anion được viết trong ngoặc vuông [4] như $Ca[CO_3]$, $Ca[WO_4]$, $Ca_5[PO_4]_3.Cl$, $Ca[SO_4]$ ... Ngày nay để đơn giản người ta bỏ ngoặc vuông. Cách biểu diễn công thức kiểu này còn có nhược điểm như không phân biệt được sự khác nhau của một số khoáng vật về cấu trúc. Ví dụ như thạch cao $CaSO_4.2H_2O$ và retgersit $NiSO_4.6H_2O$ khác nhau về cấu trúc, về vị trí của H_2O trong cấu trúc. Trong thạch cao, H_2O tạo thành từng nhóm nằm giữa các tấm Ca^{2+} và SO_4^{2-}, còn trong retgersit thì H_2O bao quanh nguyên tử Ni^{2+}, giống như là tạo với Ni thành cation có hoá trị +2: $[(H_2O)_6Ni]^{2+}$.

4.1.3. Công thức hoá tinh thể:

Công thức hoá tinh thể nói lên được phần nào đặc điểm cấu trúc và tỷ lệ nguyên tử trong mạng tinh thể. Phổ biến hơn cả là cách biểu diễn công thức hoá tinh thể của Makhatki : Trước hết viết ký hiệu đặc trưng cho loại cấu trúc $_\infty^3$ - cấu trúc khung, $_\infty^2$ - cấu trúc lớp, $_\infty^1$ - cấu trúc mạch dải hoặc những gốc anion tương tự. Tiếp theo viết đến cation với số phối trí giảm dần và ký hiệu R^n; sau cation viết đến anion trong ngoặc vuông [4], các anion phụ OH, F, Cl, O ... có thể viết giữa cation và anion hoặc viết sau cùng. Cuối công thức viết ký hiệu hệ tinh thể với ký hiệu chung là Y - ký hiệu các hệ tinh thể : trk, m, r, trg, te, h, k (ba nghiêng, một nghiêng, thoi, ba phương, bốn phương, sáu phương, lập phương).

Công thức tổng quát theo Makhatki :

$$_\infty^x \; A_a^{[12]} \; B_b^{[10]} \; C_c^{[8]} \; D_d^{[6]} \; E_e^{[4]} \; F_f \; G_g \; Y.$$

Ở đây A, B, C, D - cation, F, G - anion

Ví dụ công thức hoá tinh thể của một số khoáng vật :

Tremolit $_\infty^1 Ca_2^{[8]} Mg_5^{[6]} (OH,F)_2 [Si_8^{[4]}O_{22}].m$

Pyrit $_\infty^3 Fe^{[6]}[S_2^{[6]}].k$

Fluorit $_\infty^3 Ca^{[8]}[F_2^{[4]}].k$

Ngày nay, công thức theo Makhatki được rút gọn lại, không viết ký hiệu cấu trúc, số phối trí và hệ tinh thể. Công thức rút gọn này được sử dụng rộng rãi trong các tài liệu địa chất.

Theo Povarenưc, 1964, công thức khoáng vật được viết theo nguyên tắc sau: cation được viết theo thứ tự tăng hoá trị, anion phụ theo thứ tự giảm hoá trị. Gốc anion hoặc nhóm gốc anion được viết theo thứ tự giảm điện tích. Còn nếu gốc anion cùng một nguyên tố hoá học thì viết theo sự tăng bậc tổ hợp nguyên tử (SiO_4, Si_2O_7...).

Nước liên kết viết trong ngoặc tròn giữa cation và anion hoặc viết cuối cùng của công thức. Nước kết tinh hoặc hấp phụ viết cuối công thức, nối bằng dấu chấm. Ví dụ công thức của một số khoáng vật:

Muscovit $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

Epidot $Ca_2(Fe,Al)Al_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$

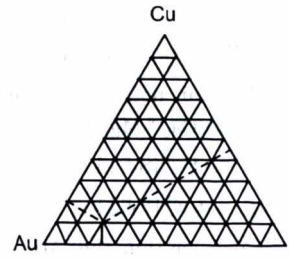
Calamin $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2.H_2O$

Tóm lại, có nhiều cách biểu diễn công thức khoáng vật. Nhưng ngày nay để đơn giản, công thức khoáng vật được viết như sau (chủ yếu theo công thức rút gọn của Makhatki): trong khoáng vật có thành phần đơn giảm như sulfua, oxit, halogenua, các cation và anion viết kề nhau (NaCl, PbS, Fe_2O_3...). Trong khoáng vật có thành phần phức tạp, các cation viết theo thứ tự tăng điện tích. Các gốc anion của khoáng vật có cấu trúc đảo, mạch, dải, vòng, lớp và khung đều viết trong ngoặc vuông. Các loại nước viết cuối công thức.

4.1.4. Thành phần khoáng vật biểu diễn trên biểu đồ

Thành phần khoáng vật của 3 cấu tử có thể được biểu diễn tại một điểm trên biểu đồ tam giác. Mỗi một đỉnh tương ứng với 100% hàm lượng của một cấu tử, không có hai cấu tử kia. Mỗi một điểm trên cạnh tương ứng với 100% hàm lượng của tổng 2 cấu tử, không có mặt cấu tử thứ 3. Bất kỳ điểm nào trong tam giác tương ứng với 100% tổng 3 cấu tử. Để xác định thành phần tại một điểm trong tam giác cần phải đo độ dài của đường vuông góc hạ từ điểm đó xuống cả 3 cạnh. Độ dài của đường vuông góc hạ từ điểm đó xuống bất kỳ cạnh nào trong ba cạnh sẽ là hàm lượng (%) của cấu tử ở vị trí đỉnh đối diện.

Biểu diễn thành phần của hệ Au-Ag-Cu : Au = 70%, Ag = 20%, Cu = 10%. Kẻ một đường tương ứng với thành phần của Au-aa, đường aa // cạnh Ag-Cu. Kẻ đường bb với thành phần Ag. Điểm giao nhau sẽ tương ứng với thành phần khoáng vật. Không cần thiết kẻ đường thứ 3.



Hình 2.4. **Biểu đồ biểu diễn thành phần trong hệ 3 cấu tử Au-Ag-Cu (Theo Milovsky A.V, Kononov o.v, 1982)**

4.2. Tính công thức hoá tinh thể của khoáng vật

Tất cả các phương pháp tính công thức khoáng vật đều dựa vào kết quả phân tích hoá học (%) được thể hiện tính lượng vật chất nhỏ nhất tạo nên mạng tinh thể khoáng vật. Những đại lượng này được thể hiện bằng lượng nguyên tử.

4.2.1. Phương pháp oxy:

Phương pháp tính công thức khoáng vật theo oxy dựa vào lượng oxy trong ô mạng cơ sở không đổi, mặc dù có hiện tượng thay thế đồng hình của các cation. Thứ tự tính :

- Tính lượng phân tử của mỗi cấu tử bằng cách :

$$\frac{\text{Trọng lượng \%}}{\text{Trọng lượng phân tử}}$$

hoặc theo những bảng tính chuyển [4]. Để tránh số lẻ, thường phải nhân với 10.000.

- Tính lượng nguyên tử cation bằng cách nhân lượng phân tử của cấu tử với số cation trong các oxit.

- Tính lượng oxy trong mỗi loại oxit bằng cách nhân lượng phân tử của cấu tử với số nguyên tử oxy trong công thức.

- Tính tổng số lượng nguyên tử oxy.

- Tính số chia chung bằng cách lấy tổng lượng nguyên tử oxy chia cho số nguyên tử oxy trong công thức lý thuyết.

- Tính lượng từng cation trong công thức khoáng vật bằng cách chia lượng nguyên tử của chúng cho số chia chung. Số nguyên tử oxy coi như bằng số oxy trong công thức lý thuyết.

- Kiểm tra lại độ chính xác của việc tính toán theo tổng điện tích âm và dương.

Tính công thức của pyroxen.

Công thức :

$$(Ca_{0,96}Na_{0,04})_{1,0}(Mg_{0,82}Fe_{0,06}^{2+}Fe_{0,05}^{3+}Al_{0,03}Ti_{0,02}Mn_{0,02})_{1,0}[(Si_{1,92}Al_{0,08})_{2,0}O_6]$$

Ví dụ tính : $SiO_2 = 28,09 + 32 = 60,09$

$$\frac{52,25}{60,09} \times 10.000 = 8696$$

Lượng nguyên tử : Si - $8696 \times 1 = 8696$

O_2 - $8696 \times 2 = 17392$

Tổng anion = 27.173

Số chia chung : 27.173 : 6 = 4529

Tính hệ số của Si = 8696 : 4529 = 1,92

Khi tính công thức của pyroxen cũng như một số khoáng vật khác, Al đóng vai trò: $Al^{[4]}$ thay thế cho Si^{4+}. Do đó trước hết viết đầy đủ gốc anion. Lượng $Al^{[6]}$ còn lại viết vào nhóm cation. Tổng các hệ số phải bằng hoặc gần bằng hệ số theo lý thuyết. Kiểm tra độ chính xác của việc tính bằng cách tính tổng điện tích (+) và (-)

$Ca_{0,96} \times 2 + Na_{0,04} \times 1 = 1,96$

$Mg_{0,82} \times 2 + Fe^{2+}_{0,06} \times 2 + Fe^{3+}_{0,05} \times 3 + Al_{0,03} \times 3 + Ti_{0,02} \times 4 + Mn^{2+}_{0,02} \times 2 = 2,12$

$Si_{1,92} \times 4 + Al_{0,08} \times 3 = 7,92$

$W_k = 1,96 + 2,12 + 7,92 = +12,0$

$W_a = O_6 \times 2 = -12,0$

Tổng điện tích dương bằng tổng diện tích âm, chứng tỏ công thức được tính là đúng.

Bảng 2.2. **Tính công thức của pyroxen $CaMg[Si_2O_6]$**

Cấu tử	%	Lượng phân tử × 10.000	Lượng nguyên tử		Hệ số
			Anion	Cation	
SiO_2	52,25	8.696	17.392	8.696	1,92
TiO_2	0,72	90	180	90	0,02
Al_2O_3	2,54	249	747	498	0,11
Fe_2O_3	1,81	114	342	228	0,05
FeO	1,95	271	271	271	0,06
MnO	0,64	90	90	90	0,02
MgO	14,97	3.713	3.713	3.713	0,82
CaO	24,38	4.348	4.348	4.348	0,96
Na_2O	0,56	90	90	180	0,04
H_2O^-	0,11				
Σ	99,93		27.173		

Tính công thức amphibol $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$

Nếu trong thành phần khoáng vật có nhóm $(OH)^-$, thứ tự tính toán cũng tiến hành như trên. Số chia chung được tính bằng cách lấy tổng anion chia cho tổng của $(OH)^-$. O trong công thức lý thuyết. Tính hệ số như trên, kể cả hydro. Số lượng $(OH)^-$ trong công thức bằng lượng H^+. Trong công thức của amphibol lượng O + $(OH)^-$ là 24,0; trong đó 22 là lượng oxy ở trong thành phần tứ diện $[SiO_4]$, còn 2 là lượng anion phụ, có thể là $(OH)^-$ hoặc đồng thời là O và $(OH)^-$ hoặc có thể là $(OH)^-$, O, F^-, Cl^-.

Bảng 2.3. **Tính công thức amphibol**

Cấu tử	%	Lượng phân tử × 10.000	Lượng nguyên tử		Hệ số
			Anion	Cation	
SiO_2	44,33	7377	14754	7377	6,55
TiO_2	0,83	104	208	104	0,09
Al_2O_3	10,19	1000	3000	2000	1,77
Fe_2O_3	3,78	237	711	474	0,42
FeO	11,14	1550	1550	1550	1,37
MnO	0,04	6	6	6	0,01
MgO	12,68	3145	3145	3145	2,79
CaO	13,08	2332	2332	2332	2,07
Na_2O	1,47	237	237	474	0,42
K_2O	0,66	70	70	140	0,12
H_2O^+	1,87	1038	1038	2076	1,84
	100,07		27051		

Công thức :

$$(Ca_{2,07}Na_{0,42}K_{0,12})_{2,61}(Mg_{2,79}Fe_{1,37}^{2+}Fe_{0,42}^{3+}Al_{0,32}Ti_{0,09}Mn_{0,01})_5.$$
$$.[(Si_{6,55}Al_{1,45})_8O_{22}].(OH_{1,84}O_{0,16})_2$$

Số chia chung = 27051 : 24 ≈ 1127

Tính $(OH)^-$: H^+ 2076 : 1127 = 1,84. Đây cũng chính là hệ số của nhóm $(OH)^-$. Theo lý thuyết, tổng $(OH)^- + O$ là 24,0.

Do đó oxy = 24,0 - 1,84 = 22,16. Trong đó 22 oxy trong gốc anion, còn 0,16 oxy thay thế đồng hình với $(OH)^-$.

Kiểm tra độ chính xác W_k = +46,16; W_a = - 46,16.

Tính công thức khoáng vật có chứa F^{1-}, Cl^{1-}, S^{2-}

Đối với những khoáng vật có chứa trong thành phần F^{1-}, Cl^{1-} hoặc S^{2-}, thứ tự tính công thức theo phương pháp oxy có thay đổi do lượng oxy tăng lên. Sự tăng đó là do viết các kết quả phân tích ở dạng oxit mà không tính đến sự có mặt của F, Cl, S dưới dạng thay thế một lượng oxy nào đó. Do đó, khi tính lại hàm lượng oxy cần phải nhân hàm lượng % F, Cl, S^{2-} với tỷ lệ trọng lượng nguyên tử.

$$F^- \rightarrow \frac{O^{2-}}{2F^-} = \frac{16}{38,0} = 0,42$$

$$Cl^- \rightarrow \frac{O^{2-}}{2Cl^-} = \frac{16}{70,91} = 0,23$$

$$S^{2-} \rightarrow \frac{O^{2-}}{S^{2-}} = \frac{16}{32,066} = 0,50$$

Trong quá trình tính công thức khoáng vật, trước khi tính số chia chung thì phải lấy tổng số ion oxy, F, Cl trừ đi lượng thừa oxy.

Lượng điều chỉnh của oxy theo F, Cl có thể xác định theo hai phương pháp nhưng cùng đi đến một kết quả.

Tìm lượng thừa oxy bằng cách lấy trọng lượng % của oxy tương ứng với O = F_2, O = Cl_2 và O = S đem chia cho trọng lượng nguyên tử oxy.

Ví dụ : Trong thành phần của khoáng vật parisit $Ce_2Ca(CO_3)_3F_2$, theo kết quả phân tích hoá học có 6,48% F. Vậy lượng thừa oxy sẽ là 6,48 × hệ số 0,42 = 2,72%. Lượng nguyên tử oxy hiệu chỉnh theo F sẽ là : 2,72:16=0,1706; 0,1706 × 10.000 = 1.706.

Lượng oxy có thể tìm bằng cách lấy 1/2 số lượng nguyên tử F, Cl và trong trường hợp chứa S^{2-} thì lấy cả lượng S. Khoáng vật parisit có 6,48% F. Lượng nguyên tử F sẽ là $\frac{6,48}{19} \times 10.000 = 3411$. Do đó lượng thừa oxy là 3411:2=1.706.

Công thức :

$$(Ce_{1,03}La_{0,97}Y_{0,02})_{2,02}(Ca_{0,76}Sr_{0,10}Na_{0,08}Th_{0,06})_1[CO_3]_3.(F_{1,90}O_{0,10})_2$$

Thứ tự xác lập công thức khoáng vật có chứa F:

- Tìm lượng phân tử oxit, lượng nguyên tử anion, cation. Đối với F, Cl, S thì tính ngay số lượng nguyên tử bằng cách chia % của chúng cho nguyên tử lượng, số thu được viết vào cột anion.

- Tính tổng anion. Tổng số này bao gồm cả lượng tăng lên của oxy.

- Tính số hiệu chỉnh lượng nguyên tử oxy.

- Lấy tổng anion trừ đi số hiệu chỉnh lượng nguyên tử oxy theo F, Cl, S. Số nhận được là giá trị thực của lượng oxy trong khoáng vật.

- Tính số chia chung bằng cách lấy lượng thực của oxy chia cho số oxy theo lý thuyết.

- Tính hệ số cation bằng cách chia lượng nguyên tử cation cho số chia chung.

- Xác định lượng anion F, Cl, S bằng cách chia lượng nguyên tử của chúng cho số chia chung.

- Tính lượng oxy. Lượng oxy bằng số lượng anion lý thuyết trong công thức khoáng vật trừ đi lượng F, Cl, S đã tính.

- Kiểm tra độ chính xác bằng cách tính tổng cation và anion (Wk và Wa).

Bảng 2.4. **Tính công thức khoáng vật parisit $Ce_2Ca(CO_3)_3F_2$**

Cấu tử	%	Lượng phân tử × 10.000	Lượng nguyên tử		Hệ số
			Anion	Cation	
ThO_2	2,84	107	214	107	0,06
Ce_2O_3	30,34	924	2772	1848	1,03
La_2O_3	28,36	870	2610	1740	0,97
Y_2O_3	0,41	18	54	36	0,02
CaO	7,65	1364	1364	1364	0,76
SrO	1,86	180	180	180	0,10
Na_2O	0,45	73	73	146	0,08
CO_2	23,69	5383	10766	5383	3,00
F	6,48	3411	3411	-	1,90
Cặn không tan	0,55	-			
$O = F_2$	102,63		21444		
	- 2,72		- 1706		
	99,91		19738		

4.2.2. Phương pháp một phần oxy

Trong thành phần của một số khoáng vật có các cấu tử H_2O, OH hoặc H_3O^+, nhưng cũng có thể chỉ có một phần. Các hệ số nhận được khác với số thực. Nguyên nhân có thể là do kết quả phân tích hoá học khi xác định tổng lượng nước trong mẫu, hay xác định không chính xác lượng nước hấp phụ và nước kết tinh. Do đó việc xác định số chia chung cũng không chính xác. Trong trường hợp này cần ứng dụng phương pháp khác. Khi tính số chia chung không lấy tất cả các oxy trong công thức lý thuyết mà chỉ lấy một phần của chúng. Trong một số trường hợp, ví dụ khi xác lập công thức khoáng vật malachit $Cu_2[CO_3](OH)_2$ theo phương pháp này, chỉ tính lượng cation kết hợp với oxy, loại trừ hydro, không tính lượng nguyên tử H_2O.

Bảng 2.5. **Tính công thức khoáng vật malachit $Cu_2[CO_3](OH)_2$**

Cấu tử	%	Lượng phân tử × 10.000	Lượng nguyên tử		Hệ số
			Anion	Cation	
CuO	71,31	8962	8962	8962	1,99
ZnO	0,45	55	55	55	0,01
CO_2	19,78	4494	8988	4494	0,999
H_2O	8,80				
	100,34		18055		

Công thức : $(Cu_{1,99}Zn_{0,01})_2[CO_3].(OH)_2$

Công thức malachit được viết dưới dạng oxit $2CuO.CO_2.H_2O$. Do đó, chỉ có 4 oxy được sử dụng để tính số chia chung 18005 : 4 = 4501. Lượng nước được tính theo công thức lý thuyết. Theo lý thuyết nước kết tinh chiếm 8,1%. Theo kết quả phân tích hoá, lượng H_2O là 8,8%. Như vậy ở đây có 0,7% H_2O hấp phụ.

Phương pháp tính công thức theo một phần oxy được ứng dụng để tính công thức granat. Trong nhiều trường hợp, công thức granat tính theo phương pháp oxy đều có lượng thừa Si do mẫu bẩn vì nghiền trong cối mã não, hoặc do tinh mầm thạch anh. Vì thế số chia chung không tính theo 12 nguyên tử oxy mà tính theo một phần của chúng. Những nguyên tử oxy này có liên quan tới cation có số phối trí 6 (Al) và 8 (Ca,Mg). Theo công thức chung $3RO.R_2O_3.3SiO_2$ - thì có 6 oxy liên quan với các cation đó : Al, Fe, Cr, Mn, Mg, Ca. Trong trường hợp này số chia chung sẽ là 13949 : 6=2325.

Bảng 2.6. Tính công thức granat theo một phần oxy

Cấu tử	%	Lượng phân tử × 10.000	Lượng nguyên tử		Hệ số
			Anion	Cation	
SiO_2	42,15	7014	-	7014	3,02
TiO_2	0,24	30	-	30	0,01
Al_2O_3	22,34	2191	6573	4382	1,88
Fe_2O_3	1,01	63	189	126	0,05
Cr_2O_3	1,15	75	225	150	0,06
FeO	6,95	967	967	967	0,42
MnO	0,28	39	39	39	0,02
MgO	19,92	4940	4940	4940	2,12
CaO	5,70	1016	1016	1016	0,44
H_2O	0,30	-			
	100,04		13.949		

Công thức :

$$(Mg_{2,12}Fe^{2+}{}_{0,42}Ca_{0,44}Mn_{0.02})_3(Al_{1.88}Cr_{0.07}Fe^{3+}{}_{0,05})_2[(Si_{2.99}Ti_{0.01})_3O_{12}]$$

Tổng số nguyên tử Si + Ti = 3,03, tăng hơn giá trị theo lý thuyết là 0,03. Khi viết công thức, hệ số của Si là (3,0 - 0,01), ở đây 0,01 là hệ số của Ti thay thế Si. Kiểm tra độ chính xác của cách tính bằng cách tính tổng điện tích dương và tổng điện tích âm, ở đây Wk = +24,0 và Wa = -24,0. Phép tính là chính xác.

4.2.3. Tính công thức theo điện tích

Phương pháp này thường được áp dụng để tính công thức của các khoáng vật nhóm montmorilonit, mica, hydromica, clorit, pyroxen, beryl và một số khoáng vật khác. Phương pháp tính công thức theo điện tích dựa trên nguyên tắc làm trung hoà điện tích và cân bằng về hoá trị âm - dương trong công thức khoáng vật. Lượng điện tích âm được tính theo oxy trong công thức lý thuyết. Thứ tự tính toán cũng giống như phương pháp oxy. Chỉ khác ở chỗ : Trong trường hợp này tính lượng nguyên tử cation. Sau đó mỗi cation nhân với giá trị hoá trị của chúng và được đại lượng **e**, tương ứng với tổng điện tích âm trong công thức lý thuyết.

Đối với pyroxen, tổng điện tích dương phải bằng 12,0. Nhưng theo tính toán chỉ bằng 5,4346. Do đó để cân bằng điện tích của phân tử, mỗi cation của nó phải thay đổi lượng nguyên tử đi **r** lần, tương ứng với $r = \frac{12,00}{5,4346} = 2,2081$. Sau đó nhân lượng nguyên tử cation với **r** sẽ được hệ số của cation trong công thức. Kết quả tính công thức của pyroxen theo phương pháp điện tích cũng giống như kết quả theo phương pháp oxy.

Bảng 2.7. Tính công thức pyroxen theo điện tích

Cấu tử	%	Lượng phân tử	Lượng nguyên tử a	Điện tích cation e	Hệ số (a.r)
SiO_2	52,25	0,8696	0,8696	3,4784	1,920
TiO_2	0,72	0,0090	0,0090	0,0360	0,020
Al_2O_3	2,54	0,0249	0,0498	0,1494	0,110
Fe_2O_3	1,81	0,0114	0,0228	0,0684	0,050
FeO	1,95	0,0271	0,0271	0,0542	0,060
MnO	0,64	0,0090	0,0090	0,0180	0,020
MgO	14,97	0,3713	0,3713	0,7426	0,820
CaO	24,38	0,4348	0,4348	0,8696	0,960
Na_2O	0,56	0,0090	0,0180	0,0180	0,040
H_2O^-	0,11	-	-	-	-
				5,4346	

Công thức :

$$(Ca_{0,96}Na_{0,04})_1(Mg_{0,82}Fe^{2+}{}_{0,06}\ Fe^{3+}{}_{0,05}Al_{0,03}Ti_{0,02}Mn_{0,02})_1[(Si_{1,92}Al_{0,08})_2O_6]$$

4.2.4. Phương pháp tính công thức theo cation

Phương pháp này được sử dụng rộng rãi trong việc tính công thức của khoáng vật chứa nước. Nguyên tắc tính số chia chung là dựa vào lượng cation theo lý thuyết. Tổng anion phụ cũng lấy theo lý thuyết. Lượng $(OH)^-$ không thể lớn hơn tổng H_2O^+ và H_2O^- trong khoáng vật. Mặt khác, phải bảo đảm sự trung hoà hoá trị cation. Phương pháp này thường sử dụng để tính công thức của các khoáng vật loại silicat dải, lớp, alumosilicat.

Ví dụ, tính công thức của amphibol. Công thức tổng quát là $A_3B_5X_8O_{22}(OH,F,O)_2$. Ở đây, B - Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, một phần Al; X^--Ti^{4+}, Si^{4+}, một phần Al; A - các cation còn lại, đôi khi có H_3O^+.

Số chia chung của amphibol tính theo số cation có số phối trí 4(X) và 6(B).

Bảng 2.8. **Tính công thức amphibol theo cation**

Cấu tử	%	Lượng phân tử × 10.000	Lượng nguyên tử		Hệ số	Điện tích +Wk
			Anion	Cation		
SiO_2	37,0	6157		6157	6,048	24,194
TiO_2	0,59	74		74	0,073	0,292
Al_2O_3	11,29	1107		2214	2,174	6,522
Fe_2O_3	11,86	742		1484	1,457	4,371
FeO	19,96	2772		2772	2,722	5,444
MgO	2,16	536		536	0,526	1,052
			X+B	13.237		
MnO	0,87	123		123	0,121	0,242
CaO	10,49	1873		1873	1,845	3,690
Na_2O	1,18	191		382	0,375	0,375
K_2O	1,98	212		424	0,416	0,416
			A =	2802		
H_2O^+	2,55	1417		2834		
H_2O^-	0,40	210		420		
F	0,58	305	305		0,299	
	100,91					+ 46,596
$O = F_2$	- 0,24					
	100,67					

Thứ tự tính :

1. Tính lượng phân tử oxit, lượng nguyên tử cation.
2. Tính lượng nguyên tử F, Cl. Các anion khác không tính.
3. Tính số chia chung; Lấy tổng cation (B + X) chia cho13.
4. Tính hệ số bằng cách chia lượng nguyên tử cation, F, Cl cho số chia chung.
5. Tính tổng hoá trị +Wk.
6. Tính hệ số oxy và nhóm $(OH)^-$.

Theo tính toán trong bảng và theo lý thuyết sẽ có :

$O^{2-}{}_{22}$ → 44,0. (Giá trị điện tích âm)

F^- → 0,299. (-)

Do đó lượng oxy phụ và nhóm $(OH)^-$ là :

$$46,596 - (0,299 + 44,0) = 2,297$$

Như thế $1.(OH)^- + 2.0^{2-} = 2,297$ (1)

Cần phải tìm hệ số $(OH)^-$ và O^{2-}. Lập phương trình thứ hai như sau : Tổng số anion phụ trong công thức lý thuyết của amphibol là 2,0, trong đó F là 0,299. Như thế:

$$(OH)^- + O^{2-} = 2 - 0,299 = 1,701 \qquad (2)$$

Lập hệ phương trình : Đặt $O^{2-} = y$; $(OH)^- = x$.

Sẽ có:

$$\begin{cases} 1.x + 2.y = 2,927 & (1) \\ x + y = 1,701 & (2) \end{cases}$$

Trong trường hợp này, giải phương trình thì x = 1,105; y = 0,596. Vậy hệ số của $(OH)^-$ là 1,105; của O^{2-} là 0,596.

Theo hệ số có thể viết công thức :

$$(Ca_{1,84}K_{0,42}Na_{0,38}Mn_{0,12})_{2,76}(Fe^{2+}{}_{2,72}Fe^{+3}{}_{1,46}Mg_{0,53}Al_{0,29})_{5,0}.$$
$$.[(Si_{6,05}Al_{1,88}Ti_{0,07})_{8,0}O_{22,0}].(OH_{1,11}O_{0,59}F_{0,30})_{2,0}.$$

Chú ý : Có thể trong nhóm A có ion H_3O^+. Thứ tự tính toán như sau : Tính lượng phân tử, nguyên tử, tính số chia chung, tính hệ số của tất cả các cation, F, Cl. Tiếp theo tính đến tổng lượng nguyên tử cation nhóm A bằng 2802. Giá trị cực đại của nhóm A có thể bằng tích của số chia chung nhân với 3 :

$$1018 \times 3 = 3054$$

Như thế, lượng H_3O^+ sẽ là 3054 - 2802 = 252.

Để tạo H_3O^+ cần có 252 × 3 = 756 lượng nguyên tử hydro.

Ngoài ra hydro còn có trong thành phần của nhóm $(OH)^-$. Lượng hydro cực đại cần thiết trong trường hợp này là hiệu số giữa lượng nguyên tử của tất cả các anion phụ. Có nghĩa là S.C.C là 1018 thì lượng nguyên tử của tất cả các nhóm anion phụ sẽ là 1018 × 2 = 2036; lượng nguyên tử F là 305. Vậy lượng hydro cực đại cần thiết để tạo $(OH)^-$ sẽ là : 2036 - 305 = 1731. Như thế lượng hydro cần thiết cho H_3O^+ và nhóm $(OH)^-$ là :

$$\begin{array}{ccc} 756 & + & 1731 = 2487 \\ \downarrow & & \downarrow \\ H_3O^+ & & (OH)^- \end{array}$$

Để tính công thức khoáng vật, trong trường hợp có H_3O^+ thì phải tính tổng điện tích các cation kể cả H_3O^+. Biết lượng H_3O^+ là 252, vậy hệ số của H_3O^+ là : $\frac{252}{1018} = 0,247$.

Trong trường hợp này, tổng điện tích (+Wk) = 46,596 + 0,247 = 46,843. Tổng điện tích (-Wa) cũng phải bằng 46,843 có nghĩa là :

- $W(O_{22}(OH,F,O)_2)$ = - 46,483

- $W_{(OH,F,O)}$ = - 46,483 - (- 44,0) = - 2,843

Trong đó điện tích F^- = -0,299. Vậy $(OH)^-$ và O^{2-} sẽ là :

-2,843 - (-0,299) = -2,544.

Biết tổng hệ số anion phụ là 2,0; trong đó hệ số của F là 0,299. Vậy hệ số $(OH)^-$ và O^{2-} là 2,0 - 0,299 = 1,701.

Đặt $(OH)^- \rightarrow x$, $O^{2-} \rightarrow y$; có hệ phương trình :

$$\begin{cases} 1.x + 2.y = 2,544 & (1) \\ x + y = 1,701 & (2) \end{cases}$$

Giải hệ phương trình, có x = 0,858, y = 0,843.

Hệ số của $(OH)^-$ sẽ là 0,858→ 0,86 , của O^{2-} là 0,843 → 0,84. Công thức amphibol có chứa H_3O^+ sẽ là :

$$(Ca_{1,84}K_{0,42}Na_{0,37}H_3O_{0,25}Mn_{0,12})_3(Fe^{2+}_{2,72}Fe^{+3}_{1,46}Mg_{0,53}Al_{0,29})_5.$$
$$.[(Si_{6,05}Al_{1,88}Ti_{0,07})_{8,0}O_{22}].(OH_{0,86}O_{0,84}F_{0,3})_2.$$

Chương 3

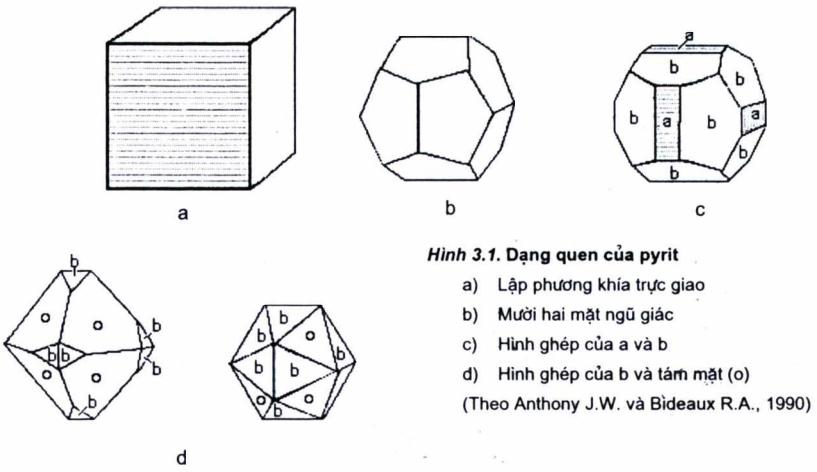
HÌNH THÁI HỌC CỦA KHOÁNG VẬT

1. DẠNG BÊN NGOÀI CỦA KHOÁNG VẬT

Khoáng vật hầu như tồn tại ở dạng đơn khoáng, liên kết đa khoáng hoặc tập hợp. Khi nằm trong thành phần của các tập hợp, cá thể khoáng vật phân biệt ở dạng ngoài: Kích thước và diện mạo của nó.

1.1. Sự phụ thuộc của hình dạng khoáng vật vào cấu trúc tinh thể

Khi điều kiện thuận lợi, cá thể khoáng vật có thể có dạng của khối đa diện đều đặn; tuy rằng trong hầu hết các trường hợp, nó thường không có hình dạng nhất định, do nhiều nguyên nhân khác nhau (dẫu sao, nếu cấu trúc không thay đổi thì mỗi mặt của đa diện ấy không thay đổi vị trí trong không gian, do đó góc giữa các mặt tương ứng vẫn giữ nguyên, theo định luật bảo toàn góc). Bởi vì cá thể khoáng vật có bản chất là hạt vật chất sắp xếp theo một trật tự riêng; nên mọi thuộc tính đặc trưng kể cả diện mạo của nó phải hoàn toàn phụ thuộc vào bản chất ấy.



Hình 3.1. **Dạng quen của pyrit**

a) Lập phương khía trực giao

b) Mười hai mặt ngũ giác

c) Hình ghép của a và b

d) Hình ghép của b và tám mặt (o)

(Theo Anthony J.W. và Bideaux R.A., 1990)

Như đã biết, đa diện tinh thể là sự kết hợp (hình ghép) của một số trong 47 hình đơn (tức là 47 luật phân bố các mặt tinh thể). Ví dụ pyrit FeS_2 hệ lập phương với dạng đối xứng m3, tinh thể tự hình của nó đặc trưng bằng các hình đơn của hệ. Đó là hình lập phương, hình mười hai mặt ngũ giác hoặc hình ghép của chúng với nhau, hay với hình tám mặt (bát diện đều) như trên hình 3.1.

Trong mạng tinh thể, song song với (họ) mặt mạng có mật độ hạt và khoảng cách mặt mạng lớn nhất là mặt tinh thể thường gặp nhất. Hai đại lượng tỉ lệ thuận này lại phụ thuộc vào các chỉ số h, k và l của kí hiệu mặt. Trong mạng nguyên thuỷ của hệ lập phương khoảng cách d của mặt mạng (hkl) tính bằng công thức sau:

$$d_{hkl} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

ở đây a_o là chiều dài cạnh ô cơ sở lập phương. Mật độ hạt của mặt mạng (hkl) thường biểu thị bằng đại lượng tỉ lệ nghịch, đó là diện tích S_{hkl} của hình bình hành cơ sở của mặt mạng. Đối với loại mạng này S_{hkl} tính bằng tổng bình phương của chỉ số Miller:

$$S^2_{hkl} = h^2 + k^2 + l^2$$

Kết quả tính toán cho phép sắp đặt các mặt mạng theo trình tự giảm dần của mật độ hạt và tăng dần của S^2_{hkl} đối với mạng nguyên thuỷ lập phương như sau.

hkl	**100**	**110**	**111**	**210**	**211**	**221**	**310**	**311**
S²	**1**	**2**	**3**	**5**	**6**	**9**	**10**	**11**

Dựa trên cơ sở các tính toán cho ba loại mạng của hệ lập phương có thể thấy, tinh thể với mạng lập phương nguyên thuỷ thường có dạng quen là khối lập phương, ví dụ: CsCl với nhóm không gian Pm3m. Tinh thể thuộc mạng lập phương tâm mặt có dạng quen đặc trưng là khối bát diện đều; chẳng hạn, các kim loại vàng, bạc, đồng với nhóm không gian Fm3m. Khối mười hai mặt thoi là dạng quen của tinh thể với mạng lập phương tâm khối, ví dụ: các khoáng vật thuộc họ granat với nhóm không gian Ia3d.

Mối quan hệ hình học giữa hình thái và cấu trúc tinh thể thể hiện qua nguyên lý Bravais kết hợp với định luật các số nguyên Haüy như sau: *mặt tinh thể phổ biến nhất ứng với mặt mạng có mật độ hạt (số lượng nguyên tử hay ion tính trên một đơn vị diện tích của mặt mạng) cao nhất, khoảng cách mặt mạng lớn nhất; nói cách khác đó là mặt mạng có kí hiệu với các chỉ số đơn giản nhất.*

Trục xoắn và mặt trượt vuông góc với mặt tinh thể làm giảm mật độ hạt của mặt ấy và do đó vai trò của nó đối với dạng quen (nguyên lí Donnay – Harker). Ví dụ trong

dạng quen của tinh thể kim cương (nhóm không gian Fd3m) mặt thường gặp chủ yếu là {111} và {011}, còn mặt {100} vuông góc với mặt trượt *d* thì có vai trò thứ yếu.

Theo một số tác giả (Niggli, 1926; Kleber, 1954; Hartman, Perdok, 1955) không phải mật độ hạt mà chính lực liên kết trong mạch mạng (cạnh tinh thể) mới là yếu tố quyết định. Trong nhiều trường hợp các mạch ấy ứng với cạnh của các mặt với mật độ hạt cao nhất. Như vậy, hai quan điểm ấy thực sự bổ sung cho nhau trong quá trình luận giải về mối tương quan cấu trúc – hình thái.

Các loại dạng quen

Tuỳ điều kiện thành tạo, tinh thể một chất có thể có các mặt phát triển khác nhau. Thậm chí, ngay cả khi các đa diện của hợp chất do cùng một loạt hình đơn tạo nên, mức độ phát triển khác nhau của các mặt cũng dẫn đến nhiều dạng quen khác nhau: dạng tấm, dạng thỏi, dạng kim, dạng tháp v.v...

Dạng quen của tinh thể có thể chia làm 4 loại :

Lăng trụ tiêu biểu cho hình thái tinh thể với trục chính (trục đối xứng bậc ba, bậc bốn, bậc sáu). Trùng với nó cũng là trục của đới rất phát triển. Trong số tinh thể các hệ hạng thấp cũng gặp dạng quen này.

Tháp và tháp đôi cũng đặc trưng cho các hệ thuộc hạng trung. Nhiều khi, dạng quen gồm có tháp và tháp đôi ghép với lăng trụ. Dạng tháp và tháp đôi cũng phổ biến trong tinh thể của các hệ thuộc hạng thấp.

Đẳng thước là dạng quen của các tinh thể phát triển đồng đều hay gần như đồng đều theo cả ba hướng không gian. Thuộc dạng này là tinh thể hệ lập phương. Trước hết, trong số dạng quen này phải kể đến các đa diện tinh thể dạng khối lập phương, mười hai mặt thoi, bát diện, tứ diện, mười hai mặt ngũ giác v.v... Mặc dầu vậy, dạng quen này cũng có mặt trong số tinh thể các hạng khác.

Đôi mặt thường gặp ở tinh thể thuộc các hệ của hạng trung. Đa diện của dạng quen này thường phát triển mạnh theo hai chiều không gian, tạo nên dạng tấm, dạng bản. Chúng thường có hình đơn đôi mặt đặc trưng phát triển thẳng góc với trục chính.

Mặt khác, đặc điểm cấu trúc tinh thể thường thể hiện trên hình thái của tinh thể. Khoáng vật có cấu trúc mạch thường bắt gặp ở dạng cột, kim hay sợi, trong khi những cá thể với cấu trúc lớp (kiểu silicat lớp) lại có dạng dẹt, tấm. Những khoáng vật gồm nguyên tử xếp theo luật xếp cầu lập phương (... ABCABC...) thường nhận hình dạng đẳng thước và theo luật xếp cầu sáu phương (...ABABAB...) sẽ có dạng dài hay dạng dẹt.

Tất cả mọi ý tưởng nhằm gắn chặt hình dạng tinh thể với cấu trúc nội tại của chúng đều vấp phải một nhược điểm nghiêm trọng là hoàn toàn bỏ qua ảnh hưởng của môi trường kết tinh, hoặc đánh giá nó không đầy đủ. Cụ thể, chúng không giải thích một vấn đề khoáng vật học quan trọng: tinh thể của cùng một khoáng vật có hình dạng hoàn toàn không giống nhau, vì chúng hình thành ở các mỏ khác nhau.

1.2. Sự phụ thuộc của hình dạng tinh thể vào điều kiện kết tinh

Mỗi pha rắn bền vững ở một khoảng nhất định của điều kiện kết tinh thì bản chất của nó phải đặc trưng bằng một cấu trúc tinh thể nhất định. Khi điều kiện môi trường biến động khiến những thông số của nó (áp suất, nhiệt độ v.v...) vượt quá những giá trị tới hạn nào đó, pha rắn sẽ thay đổi cấu trúc tinh thể để chuyển thành một pha rắn khác. Các tinh thể được nói đến ở đây là thuộc một pha rắn xác định.

Tuỳ thuộc những yếu tố khác nhau của môi trường, hình thái tinh thể pha rắn (tương tự những tính chất khác của nó) thay đổi rất đa dạng, tuy cấu trúc tinh thể vẫn bảo tồn (và do đó, góc giữa các mặt luôn bảo tồn giá trị). Các đa diện tinh thể lý tưởng chỉ bắt gặp trong tự nhiên như những cá thể hiếm hoi, những tinh thể thường gặp nhất có dạng đa diện không đều đặn.

Tuy nhiên, những sự biến dạng ấy luôn tuân theo những quy luật nhất định. Chủ yếu đó là những quy luật liên quan đến đối xứng tại chỗ của môi trường dinh dưỡng tinh thể. Các quy luật ấy giúp cho việc lý giải về nguồn gốc sinh thành của pha rắn.

Theo *nguyên lý do P. Curie* (1859-1906) đề xuất thì *đối xứng của một môi trường dinh dưỡng vây quanh tinh thể sinh thành (của dòng vật chất nóng chảy hay hoà tan trong dung dịch, dòng chất lưu v.v... tiếp cận bề mặt pha rắn đang phát triển trong đó) phản ánh trên đối xứng của tinh thể ấy. Những yếu tố đối xứng của môi trường được lưu lại trên đối xứng mặt ngoài của pha rắn, nếu tinh thể có sẵn những yếu tố đối xứng tương tự; yếu tố nào không trùng với những yếu tố đối xứng của môi trường sẽ biến đi trong quá trình tinh thể phát triển.*

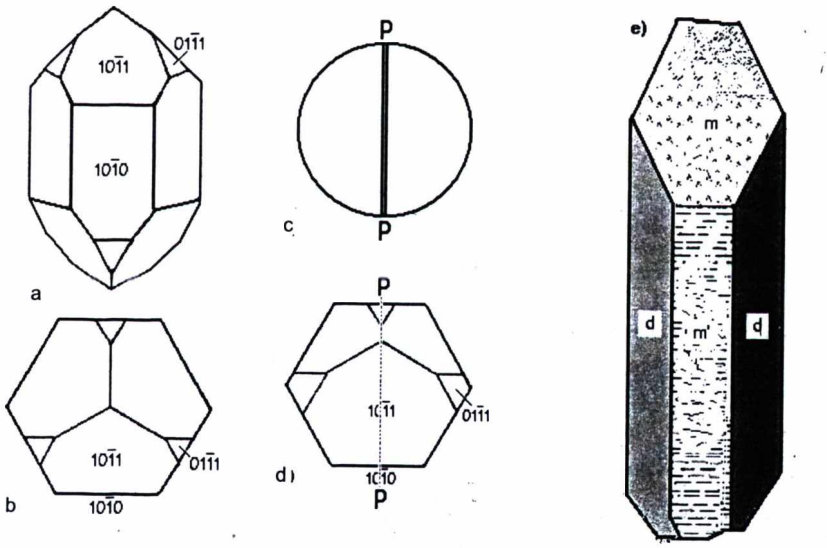
Nguyên lý này cho thấy quy luật phổ biến đối với giới vô cơ và hữu cơ, được khái quát hoá như sau: mọi vật thể trưởng thành và chuyển động theo chiều thẳng đứng (lên trên hay xuống dưới) thì đều có đối xứng mặt ngoài $L_n nP$; mọi vật thể phát triển và chuyển động ngang hay nghiêng thì đặc trưng bằng đối xứng P.

Do lực hút của Trái Đất, tại mỗi điểm trên mặt hành tinh đều có đối xứng hình nón; do đó, vật thể mọc thẳng đứng đều nhận từ đối xứng $L_\infty \infty P$ một dạng đối xứng tổng quát tương tự dưới dạng $L_n nP$.

Mặt khác, mọi vật thể mọc (hay di chuyển) khác phương đứng, nhất định phải trùng với một trong vô số mặt gương thẳng đứng của mặt đất. Mặt gương này phải được lưu giữ trên đối xứng hình thái của vật thể dưới dạng P.

Tinh thể thạch anh, beryl hay topaz chẳng hạn, mọc từ đáy của mạch quặng, mà trục chính của nó định hướng thẳng đứng, chúng sẽ có đối xứng mặt ngoài dạng $L_n nP$: $L_3 3P$, $L_6 6P$ và $L_2 2P$. Còn nếu tinh thể gắn vào vách đá với trục chính hướng xiên thì nó sẽ chứa một mặt gương P (theo Lemlein G. G., 1941), bởi vì đối xứng của môi trường tại chỗ phải đặc trưng bằng mặt P thẳng góc với mặt vách đá.

Trên hình 3.2 là tinh thể thạch anh với đối xứng mặt ngoài P (giả). Mặc dầu đối xứng thực của thạch anh ($L_3 3L_2$) không chứa mặt đối xứng, nhưng nhìn khái quát, bỏ qua các chi tiết nhỏ thì đối xứng của nó có dạng $L_3 3L_2 3PC$. Do mọc xiên, nó chỉ bảo tồn một trong ba mặt đối xứng.

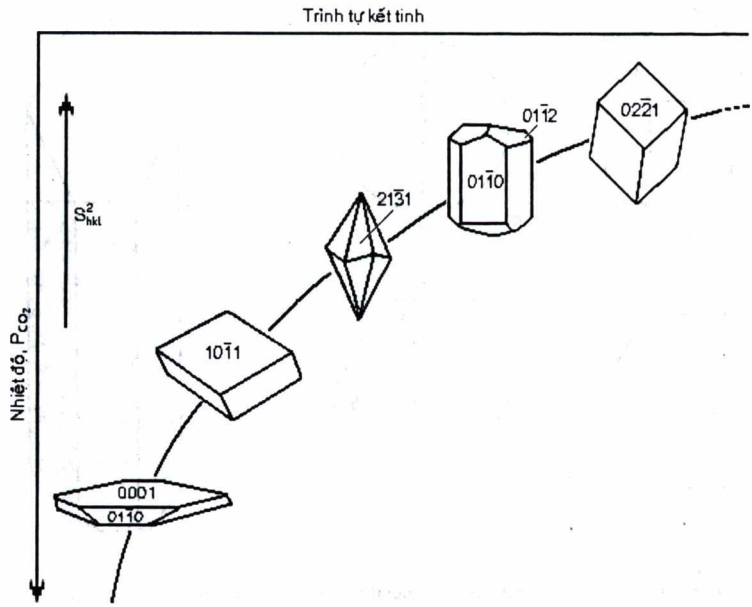


Hình 3.2. **Dạng quen của thạch anh biến đổi theo đối xứng của môi trường dinh dưỡng.**

Tinh thể hoàn thiện, sinh trưởng trong điều kiện trục c thẳng đứng, đối xứng biểu kiến 3m = $L_3 3L_2 3PC$ (a), hình chiếu của nó trên mặt (0001) (b). Trong điều kiện trục c xiên góc so với mặt đáy hoặc vách đứng (c), hình chiếu trên (0001) (d) và tinh thể thực đều cho thấy đối xứng "giả" dạng m = P với các hình đơn "giả": một mặt m, m' và đôi mặt d (theo Sharanovsky I.I., 1968).

Tham khảo đối xứng giả và những hình đơn giả trên tinh thể thực giúp ta hiểu đặc điểm của một trường dinh dưỡng pha rắn. Với ý nghĩa ấy, *nguyên lý P. Curie thực sự chỉ có tác dụng đối với tinh thể ở mặt ngoài, cấu trúc nội tại của nó hoàn toàn nằm ngoài ảnh hưởng của nguyên lý. Từ cá thể này sang cá thể kia của một pha rắn, mặt tinh thể (hkl) của nó chỉ thay đổi về kích thước tương đối so với các mặt cùng hình đơn; dù biến động đến mức nào mặt (hkl) vẫn giữ nguyên xuất xứ của nó: họ mặt mạng cùng ký hiệu với những giá trị không đổi của khoảng cách mặt mạng* d_{hkl} *và mật độ hạt* D_{hkl}.

Những biến thiên hình thái nói trên được lý giải và khái quát hoá thành nguyên lí; chúng mang tính qui luật. Dưới đây là các thay đổi về dạng quen của khoáng vật, khá đa dạng và tiêu biểu của thực tế địa chất.

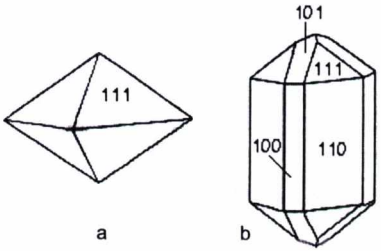


Hình 3.3. **Biểu đồ biến đổi dạng quen của calcit phụ thuộc nhiệt độ thành tạo**
(theo Kostov I., 1960)

Trong trường hợp calcit (hình 3.3) dạng quen của nó thay đổi từ dạng bản với sự kết hợp của hình đơn đôi mặt (kích thước trải rộng) và hình mặt thoi, đôi khi cả hình đơn lăng trụ sáu phương, đặc trưng cho điều kiện nhiệt độ cao. Tại vùng nhiệt độ trung bình hình lăng trụ sáu phương cùng với hình mặt tam giác lệch khiến dạng quen từ dạng bản tinh thể chuyển sang dạng cột.

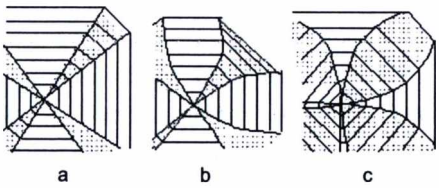
Riêng hình đơn mặt thoi của dạng quen vùng nhiệt độ cao thì đặc trưng bằng ký hiệu đơn giản hơn so với hình đơn mặt thoi vùng nhiệt độ thấp (từ $\{02\bar{2}1\}$ sang $\{01\bar{1}2\}$ và cuối cùng là $\{10\bar{1}1\}$). Như vậy, nhiệt độ tăng cao dạng quen thay đổi theo hướng kí hiệu mặt thoi trở nên đơn giản hơn, mật độ hạt và khoảng cách mặt mạng tăng cao (xem hình 3.3). Dạng mặt tam giác lệch ba phương chỉ gặp ở vùng nhiệt độ trung bình.

Zircon với dạng quen lăng trụ ngắn hay tháp đôi đặc trưng cho đá kiềm và pecmatit, trong khi lăng trụ dài là đặc trưng cho đá granit và pecmatit – granit.



Hình 3.4. **Tinh thể cassiterit.**
a) Từ mỏ pegmatit
b) Từ mỏ nhiệt dịch
(Theo Milovsky A.V., Kononov O.V., 1985)

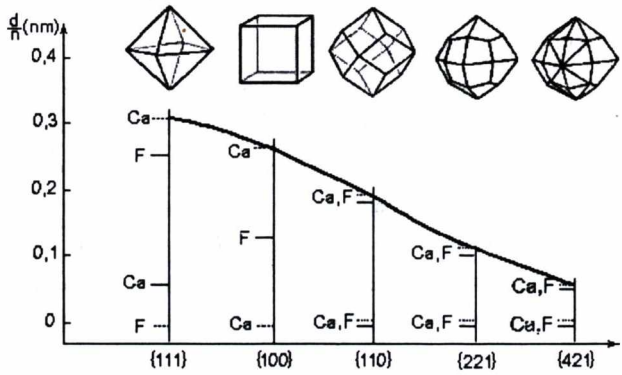
Casiterit dạng tháp đôi bốn phương {111} thành tạo trong đá pecmatit (hình 3.4), nhưng trong mỏ nhiệt dịch lại bắt gặp dạng ghép của bốn hình đơn: hai hình tháp đôi bốn phương {111} và {101}, hai lăng trụ bốn phương {110} và {100}.



Hình 3.5. **Sơ đồ thay đổi cấu tạo tháp tuỳ thuộc lượng tạp chất do mặt {011} hấp thụ trong khi tinh thể phát triển.**
Lượng tạp chất cung ứng đồng đều (a), tăng dần (b) khiến {011} mở rộng bề mặt và giảm dần (c) khiến {011} thu hẹp bề mặt.
(Theo Kenneth M., 1993).

Hiện tượng *đới trưởng thành và tháp trưởng thành* liên quan đến hoạt tính hoá học của các nguyên tố tạp, nguyên tố tạo khoáng và ảnh hưởng khác nhau đến tốc độ

tịnh tiến của mặt tinh thể trong quá trình pha rắn phát triển (tức là đến mật độ hạt của mặt thuộc các hình đơn khác nhau).

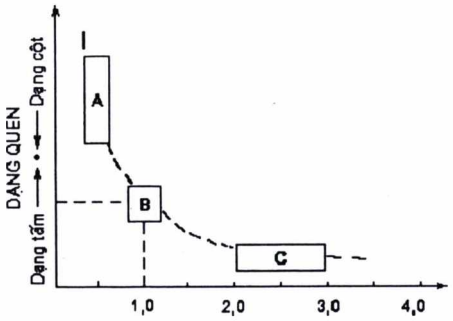


Hình 3.6. **Dạng quen của fluorit chuyển đổi lần lượt tuỳ thuộc khoảng cách mặt mạng (theo Evzicova N.)**

Những ảnh hưởng này đôi khi có thể làm cho dạng quen của khoáng vật đổi khác (hình 3.5a,b,c). Ví dụ, calcit có dạng quen đổi từ mặt thoi sang mặt tam giác lệch rồi đến lăng trụ; còn fluorit thì từ dạng tám mặt đổi sang mười hai mặt thoi hay lập phương. Những chuyển đổi này lại phù hợp với sự giảm mật độ hạt (và khoảng cách mặt mạng) của các mặt thuộc hình đơn khác nhau trong fluorit (hình 3.6).

Mặt khác, đặc điểm cấu trúc tinh thể thường thể hiện trên hình thái của tinh thể. Khoáng vật có cấu trúc kiểu silicat mạch thường bắt gặp ở dạng cột (kim hay sợi), trong khi những cá thể với cấu trúc lớp (kiểu silicat lớp) lại có dạng dẹt, tấm. Những khoáng vật gồm nguyên tử xếp theo luật xếp cầu lập phương (...ABCABC...) thường nhận hình dạng đẳng thước và theo luật xếp cầu sáu phương (...ABABAB...) sẽ có dạng dài hay dạng dẹt.

Dạng quen của khoáng vật thuộc hạng trung và hạng thấp thì phụ thuộc thông số mạng. Nếu tương quan thông số c_0/a_0 và $2c_0/a_0 + b_0$ xấp xỉ bằng đơn vị thì khoáng vật thường có dạng đẳng thước. Phần lớn khoáng vật dạng dài thì tỷ lệ này nhỏ hơn đơn vị và dạng dẹt thì lớn hơn đơn vị (xem hình 3.7).

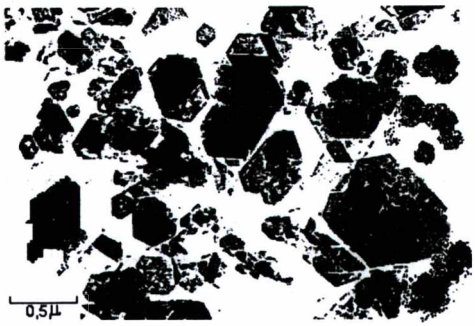


Hình 3.7.
Sự phụ thuộc của một số dạng quen của tinh thể
(A: dài, B: đẳng thước, C: dẹt) vào tương quan thông số mạng *c* : *a*
(theo Kostov I., 1965)

1.3. Độ tự hình

Độ tự hình là một yếu tố quan trọng về hình thái của khoáng vật. Cá thể khoáng vật gọi là *tự hình* nếu hình dạng của nó là một đa diện lồi đều đặn.

Kim cương, thạch anh, sanidin thường cho những tinh thể tự hình trong đá phun trào; magnetit trong đá biến chất, zircon trong pecmatit kiềm. Quan sát dưới kính hiển vi phóng đại lớn cho thấy kaolinit cũng có các hạt tự hình (hình 3.8 [11]). Tinh thể *tha hình* khi hạt của nó có dạng méo mó, thường gặp trong nhiều loại đá.

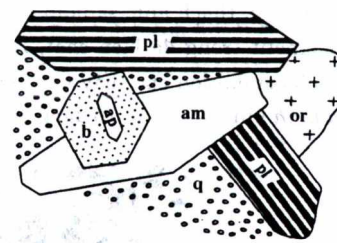


Hình 3.8. **Tinh thể kaolinit chụp dưới kính hiển vi điện tử truyền qua**
(theo Kenneth M., 1993).

Khi định tính một tinh thể thực, tự hình cũng như tha hình, trước hết phải lưu ý diện mạo của nó. Do tốc độ trưởng thành không như nhau theo những phương khác nhau, tinh thể có thể dài, hay dẹt hoặc đẳng thước. Dựa vào đó, diện mạo tinh thể có ba dạng chính: *dạng cột*, *dạng bản* hoặc *dạng đẳng thước*, tức là tinh thể phát triển theo một phương, theo hai phương; hoặc phát triển giống nhau theo ba phương.

Trong nhiều trường hợp, độ tự hình phản ánh thứ tự kết tinh của các cá thể khoáng vật. Chẳng hạn, ở vùng sâu trong lòng đất, một dung thể macma nguội và đông rắn dần. Quá trình kết tinh bắt đầu bằng khoáng vật với nhiệt độ kết tinh cao. Tinh thể của nó phát triển thuận lợi trong thể lỏng, sẽ có một hình dạng đa diện đều đặn và được coi là *tự hình*. Sau đó, khối lượng chính của macma bắt đầu kết tinh, cùng lúc xuất hiện nhiều mầm kết tinh. Các tinh thể phát triển và lấp đầy không gian tạo nên loại đá kiến trúc hạt, trong đó một phần tinh thể có dạng đa diện riêng. Chúng được coi là *bán tự hình*. Những cá thể khoáng vật lấp nốt những khoảng hẹp giữa các hạt có trước và không có dạng đa diện đặc trưng: chúng là những hạt *tha hình*.

Độ tự hình của khoáng vật trong một loại đá có thể khác nhau. Hình 3.9 cho thấy apatit và biotit là tự hình nhất, amphibol giới hạn bằng những cạnh thẳng rõ nét nên tự hình hơn plagioclas, orthoclas kém tự hình nhất, còn thạch anh thì tha hình [10].



Hình 3.9.
Độ tự hình của khoáng vật theo thứ tự giảm dần:
ap-apatit; b-biotit; am-amphibol; pl -plagioclas;
or- orthoclas; q- thạch anh.
(Theo Lodochnicov V.N.,1985)

1.4. Kích thước của cá thể khoáng vật

Các khoáng vật thường gặp trong tự nhiên là những hạt (kết tinh) nhỏ; kích thước phổ biến không vượt quá vài milimet. Mặc dầu vậy, về mặt này khoáng vật rất đa dạng, thay đổi trong khoảng lớn; bắt đầu từ những hạt vi tinh chỉ phân biệt được dưới kính hiển vi với độ phóng đại hàng chục lần, thậm chí hàng trăm lần, cho tới những tinh thể với thể tích vài ba chục mét khối.

Dựa vào kích thước, cá thể khoáng vật được phân chia thành:

- Dạng phân tán, với kích thước 10^{-6} mét và nhỏ hơn;

- Dạng ẩn tinh, kích thước trong khoảng 10^{-6} đến 10^{-5} mét, chỉ phân biệt bằng kính hiển vi.

- Hạt mịn, $10^{-5} - 10^{-4}$ mét;

- Hạt nhỏ, $10^{-4} - 10^{-3}$ mét;

- Hạt trung bình, $10^{-3} - 10^{-2}$ mét;

- Hạt thô, $10^{-2} - 10^{-1}$ mét;

- Hạt khổng lồ, $> 10^{-1}$ mét.

Một số khoáng vật không bao giờ có kích thước lớn. Ví dụ, khoáng vật sét (hình 3.8), với kích thước đo bằng phần trăm, thậm chí phần nghìn milimet. Một số lớn khác có thể gặp ở dạng tinh thể cực nhỏ hoặc cực lớn, chẳng hạn thạch anh, feldspar, mica. Chalcedon là biến thể ẩn tinh của thạch anh, bao gồm những tinh thể dạng sợi mảnh; chiều ngang tính bằng vài phần trăm milimet và còn có thể mảnh hơn. Cũng có tinh thể thạch anh tìm thấy ở Nga cân nặng 10 tấn (kích thước 2,7×1,5 mét). Ở Na Uy có tinh thể microclin (10×10 mét) nặng 100 tấn. Tinh thể beryl (6,5×1,2 mét) nặng 18 tấn tìm thấy ở Hoa Kỳ, v.v...

1.5. Vết khía, vết hằn, chạm trổ trên bề mặt tinh thể khoáng vật

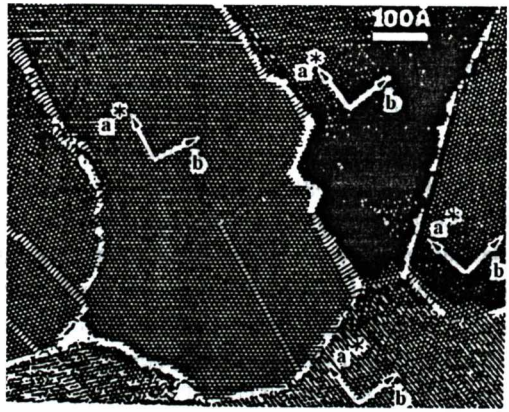
Vết khía

Mặt tinh thể không hoàn toàn phẳng, chúng khác xa những ấn tượng ban đầu, khi quan sát một mặt cát khai bằng mắt thường (phẳng và nhẵn). Thực ra, bề mặt của chúng thường bị phủ bởi những hoa văn, chạm trổ; dấu vết của quá trình tinh thể trưởng thành hay bị hoà tan, bị ăn mòn dưới dạng những nốt sần, vết lõm, những vết kẻ sọc khía v.v... Quan sát dưới kính hiển vi cho thấy về hình thái những nét hoa văn ấy tuân theo quy luật đối xứng của tinh thể.

Vậy chúng phải bắt nguồn từ bản chất của mạng tinh thể và chịu ảnh hưởng bởi đặc điểm của môi trường sinh thành.

Cùng với những cải tiến kỹ thuật, phương pháp nghiên cứu hình thái tinh thể dần được hoàn thiện. Ngay từ năm 1912, M. Lauer đã nói đến một cấu tạo "khảm" của tinh thể fluorit. Bề mặt tinh thể (như hình 3.10) không phải là hoàn toàn liên tục, mà bị chia cắt, gián đoạn thành những mảnh hình dạng bất kì ($10^{-5}cm^2$ là tiết diện trung bình), nghiêng với nhau một góc nhỏ, liên kết yếu với nhau. Với cấu tạo ấy, mặt tinh thể thực chứa đựng những khâu yếu, dễ dàng bị xâm thực, gặm mòn bởi những tác nhân của ngoại lực (hình 3.11). Sự phân bố của các vết hằn xâm thực này trên mặt

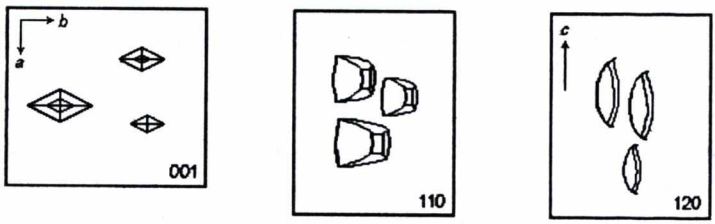
tinh thể không đồng đều và tuỳ thuộc mật độ sai hỏng của từng khu vực trên bề mặt. Những vết hằn hình dạng xác định (tròn hoặc đa diện) này có tính đối xứng tương ứng với đối xứng của mặt tinh thể.



Hình 3.10. **Cấu tạo khảm kiểu men rạn của mặt tinh thể thực.**
(Theo Ahn J.H., Buseck, P.R.)

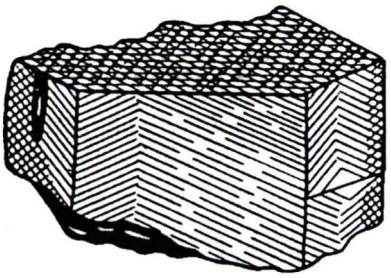
Hình dạng của vết hằn xâm thực trên mặt hình đơn tám mặt của tinh thể kim cương có dạng tam giác với cạnh song song cạnh của hình tám mặt, còn trên mặt hình đơn lập phương thì có dạng vuông cạnh song song với cạnh của hình lập phương.

Trên mặt tinh thể còn gặp hình trạm trổ dưới dạng những nốt sần; đó là những hình tháp với các mặt làm thành với mặt tinh thể một góc rất nhỏ và có thể mô tả như những mặt tinh thể với ký hiệu gồm các chỉ số lớn.

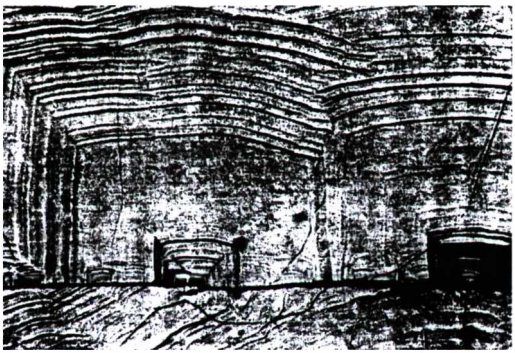


Hình 3.11. **Hình dạng vết xâm thực trên các mặt {001}, {110} và {120} của tinh thể topaz.**
(Theo Bakly G., 1954).

Ví dụ, trên mặt hình lập phương của tinh thể fluorit luôn có thể thấy nổi lên hình tháp với ký hiệu mặt (3 21 0). Những nốt sần hình tháp tương tự cũng bắt gặp trên mặt tinh thể tourmalin (hình 3.12).



Hình 3.12. **Tinh thể tourmalin với các nốt sần hình tháp trên bề mặt** (theo Kirov G., 1965).



Hình 3.13. **Tinh thể beryl không màu với hệ khía xiên trên mặt lăng trụ** (theo Shafranovsky I.I., 1960).

Góc nghiêng của mặt tháp của nốt sần phụ thuộc vào độ quá bão hoà của môi trường dinh dưỡng; độ quá bão hoà càng cao, góc này càng lớn, và ngược lại; độ quá bão hoà nhỏ ứng với giá trị góc nghiêng tiếp cận 0^0; tức là các mặt tháp hoà đồng vào một mặt tinh thể.

Mặt tinh thể phát triển không bình thường, chẳng hạn một phần tử lạ bám trên mặt tinh thể đang lớn, sẽ thuận lợi cho nốt sần mũi tháp xuất hiện. Các hình nổi loại này cũng được tạo nên do cấu tạo khảm của mặt tinh thể thực. Khi tinh thể lớn nhanh, tức là một lớp (một mặt mạng) chưa hình thành xong thì lớp mới đã xuất hiện ở trên (xem lại luận thuyết phổ biến về tinh thể sinh thành) cũng tạo điều kiện cho các mặt tháp ra đời trên mặt tinh thể đang phát triển.

Vết khía là một trong những loại trạm trổ thường gặp nhất và có thể quan sát bằng mắt thường trên bề mặt tinh thể. Nó cũng là dấu hiệu chỉ thị điều kiện thành tạo một pha rắn, bởi vì nó chỉ xuất hiện trong những điều kiện nhất định của môi trường hình thành khoáng vật. Hình 3.14 giới thiệu các hệ khía chính. Ví dụ, hệ thống vết khía ngang phổ biến trên mặt lăng trụ $\{10\bar{1}0\}$ của tinh thể thạch anh (hình 3.14a), thì hoàn toàn không thấy trên thạch anh nhân tạo.

Trong những trường hợp khác, vết khía là dấu hiệu liên quan đến nồng độ của dung dịch, nơi tinh thể ra đời. Tinh thể của cùng một khoáng vật có thể bộc lộ vết khía khác nhau trên các mặt cùng hình đơn. Chẳng hạn, tinh thể beryl xanh lam phớt lục thường chứa hệ khía dọc trên mặt lăng trụ; nhưng những mặt tương tự của beryl không màu đôi khi cho thấy hệ khía xiên, song song cạnh $[01\bar{1}1]$, tức là cạnh của hai mặt $\{10\bar{1}0\}$ và $\{11\bar{2}1\}$, như trên hình 3.13.

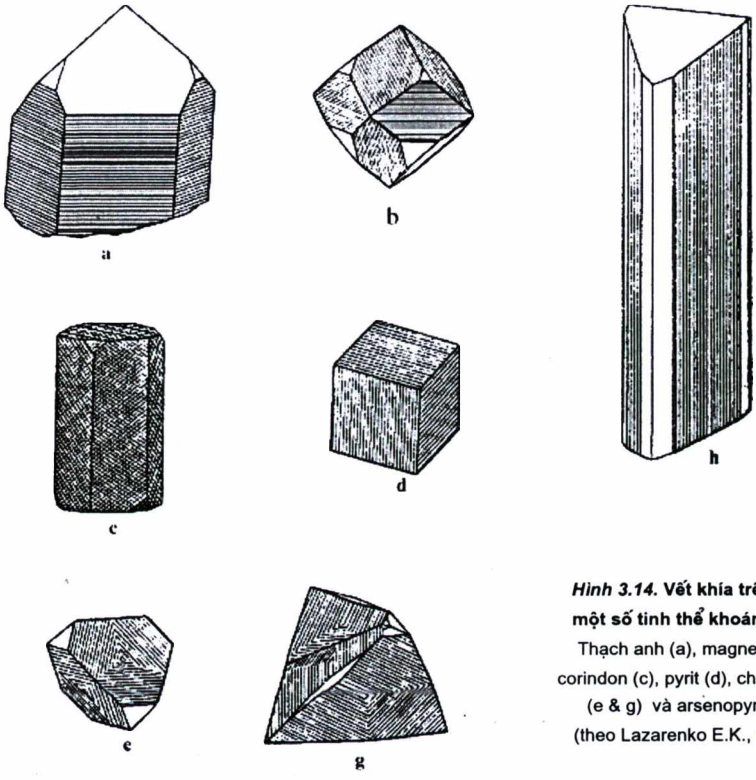
Đối với hàng loạt khoáng vật hệ khía là dấu hiệu nhận biết quan trọng. Ở một số cá thể nó thể hiện dưới dạng vết khía song song, ở số khác vết khía giao nhau dưới những góc nhất định (hình 3.14).

Tinh thể magnetit là một đa diện do hai hình đơn ghép lại (hình 3.14b); ở đây chỉ có một hệ khía trên mặt của hình đơn mười hai mặt thoi. Vết khía song song với đường chéo dài của mặt hình thoi, tức là song song với cạnh tam giác của hình đơn tám mặt.

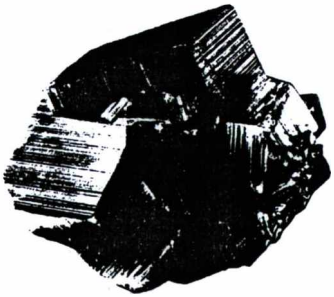
Hệ khía này cũng gặp trên tinh thể kim cương. Hệ khía trên mặt thoi được giả định là được thành tạo do tốc độ phát triển của hình tám mặt (dạng quen phổ biến của magnetit và kim cương). Do những biến động về đặc điểm của dung dịch (nồng độ, thành phần nguyên tố tạp v.v...), ở một thời điểm lúc sinh trưởng, mặt {111} bắt tốc độ (tịnh tiến) cao hơn.

Tương ứng, bề mặt của nó thu nhỏ một cách đều đặn; lớp sau chồng lên lớp trước bằng một tam giác một lúc một nhỏ hơn. Sự phát triển này có thể diễn biến đồng bộ trên mọi hướng, khiến các "bậc thang" trên mặt {110} tạo nên mặt phẳng cho mặt thoi này. Từng mặt vuông của tinh thể pyrit có khía song song với cạnh khiến nó có đối xứng mặt $C_{2v} = L_2 2P$. Hệ khía trên các mặt hình đơn lập phương {100} lại vuông góc với nhau (hình 3.14d và 3.15). Điều này hoàn toàn phù hợp với dạng đối xứng m3 của khoáng vật này.

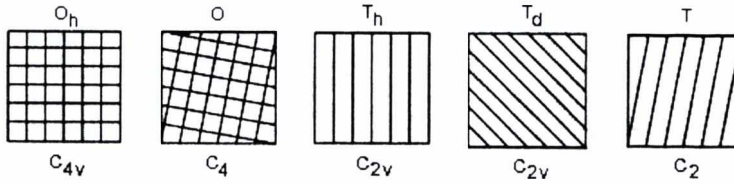
Như vậy, hệ lập phương với năm lớp tinh thể phân định bằng đặc điểm đối xứng đã phân hoá hình đơn lập phương, một đa diện thuần tuý hình học (gồm 6 hình vuông trực giao), thành năm hình lập phương với năm hệ khía trên mặt vuông (xem hình 3.16).



Hình 3.14. **Vết khía trên mặt một số tinh thể khoáng vật.** Thạch anh (a), magnetit (b), corindon (c), pyrit (d), chalcopyrit (e & g) và arsenopyrit (h) (theo Lazarenko E.K., 1963).



Hình 3.15. **Hệ khía trực giao trên tinh thể pyrit** (xem thêm hình 3.14d)



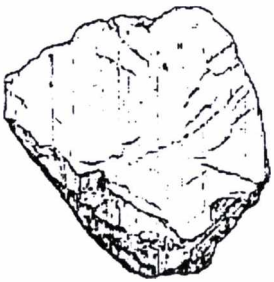
Hình 3.16. **Các mặt của hình lập phương phân biệt bằng hệ khía, tương ứng đối xứng của năm nhóm điểm thuộc tinh thể hạng cao** (theo Shubnikov A.V.)

Nhận thấy, pyrit đối xứng thấp hơn, T_h = m3, thì nhận hình vuông với đối xứng mặt $C_{2v} = L_2 2P$, còn galenit thuộc lớp tinh thể toàn mặt O_h = m3m lại đặc trưng bằng hệ khía ô vuông với đối xứng cao hơn, đối xứng mặt $C_{4v} = L_4 4P$. Theo Vernatski, hệ khía quan sát trên mặt tinh thể pyrit thành tạo ở nhiệt độ tương đối cao, không tìm thấy trên tinh thể pyrit thuộc đá trầm tích.

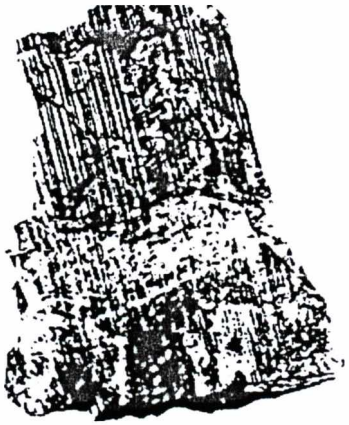
Vết khía trên mặt tinh thể không chỉ phụ thuộc điều kiện sinh thành khoáng vật, mà còn do những yếu tố khác, trong đó phải kể đến định hướng của lực liên kết trong mạng tinh thể khoáng vật, song tinh đa hợp (hình 3.17). Các bản cực mỏng của plagioclas ghép với nhau theo {010} và vì góc nhị diện giữa hai mặt {010} và {001} xấp xỉ bằng 86^0 nên {001} vừa là mặt tinh thể vừa là mặt cát khai chứa vết khía song song giao tuyến của hai mặt trên. Thông thường, vết khía loại này không thể thấy bằng mắt thường [5].

Đường nét chạm trổ trên bề mặt cá thể khoáng vật đã được xem xét như những hiện tượng bề ngoài. Trong mối quan hệ nhân quả, chúng biểu hiện bản chất mạng của tinh thể khoáng vật và hoàn cảnh ra đời của nó. Vì vậy chúng được sử dụng như dấu hiệu quan trọng để nhận biết khoáng vật và để luận giải điều kiện sinh thành pha rắn trong tự nhiên.

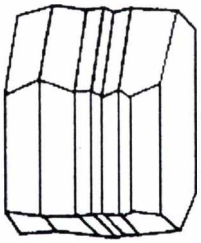
Năm 1968, Shafranovsky I.I. đã khái quát hoá và cắt nghĩa đường nét trên mặt tinh thể bằng khái niệm hình đơn đỉnh, hình đơn cạnh và những dạng biến của hình đơn mặt.



a



b

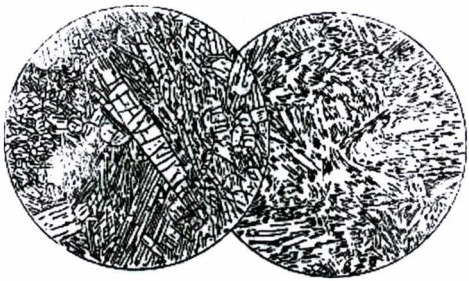


c

Hình 3.17. **Tinh thể albit (a) và labrador (b) với hệ khía trên mặt {001} do song tinh liên phiến (c)**
(theo Dana J.D., 1993)

2. TẬP HỢP KHOÁNG VẬT

Trong tự nhiên, các khoáng vật không mấy khi thành tạo dưới dạng cá thể riêng lẻ mà thường dưới nhiều dạng tập hợp khác nhau của đơn khoáng và đa khoáng. Trong đó đáng kể nhất là *liên kết có quy luật*. Nhưng thường gặp nhất là những *tập hợp không quy luật*. Các tinh thể calcit tụ tập trong đá hoa là một thí dụ. Theo độ lớn của hạt người ta phân ra các tập hợp hạt rất lớn, hạt lớn, hạt trung bình, hạt nhỏ, hạt rất nhỏ (hay chặt sít).



Hình 3.18. **Liên kết nửa qui luật. Hạt anthophyllit (a) và tremolit (b) dạng trục tái kết tinh và sắp xếp lại, dưới tác dụng của nhiệt độ và áp suất.** (Theo Harker A., 1980).

Liên kết nửa quy luật. Cách tập hợp đặc trưng cho nhiều loại đá thành tạo dưới tác dụng của nhiệt độ, áp suất và do đó có tính phân phiến, phân lớp. Hình 3.18 cho thấy các hạt dạng trục sắp xếp gần song song nh au.

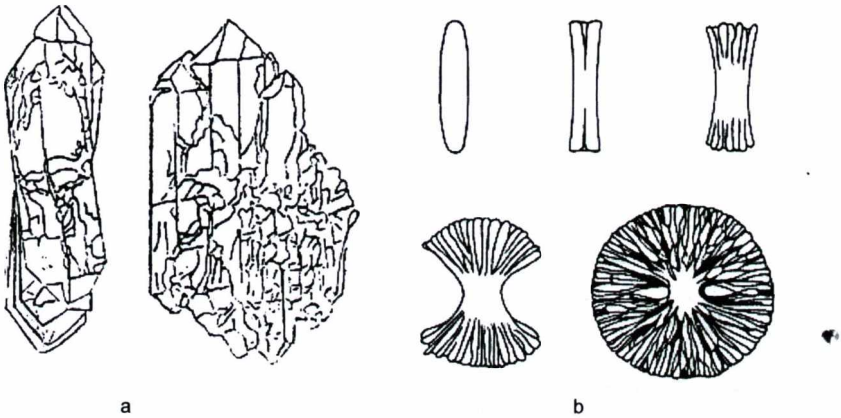
2.1. Tập hợp đơn khoáng

Trong khoáng vật thường gặp những dạng tập hợp của những phần nguyên vẹn cấu trúc men rạn (hình 3.10) hay tinh thể có vết khía cũng được giả định như tập hợp của những bản cực mảnh ghép gần song song.

Ví dụ tinh thể tourmalin là do nhiều lăng trụ dài và mảnh ghép lại bằng cách đó. Tinh thể thạch anh ở hình 3.19a cũng được xem như kết quả liên kết hình chong chóng của nhiều bản mỏng. Dolomit, pyrit, thạch anh cũng thường bị chẻ ra thành bản mỏng rồi trong quá trình trưởng thành bị uốn cong dần dưới ảnh hưởng của tạp chất hay của lệch mạng. Kết quả là sự hình thành của tập hợp dạng yên ngựa, dạng quạt, dạng hạt cầu (hình 3.19b).

Thông thường, hạt cầu được hình thành do những vi tinh dạng sợi mọc toả tia từ bề mặt của nhân cầu (hình 3.20a) hay trên một mầm gồm nhiều mảnh đá vụn (hình 3.20b), vụn hữu cơ. Tập hợp này cho khái niệm cấu tạo spherolit với các hạt cầu toả tia và kích thước đồng đều 1–2 mm. Khoáng vật wavellit $Al_3(PO_4)_2(OH)_2.5H_2O$ (hệ trực thoi) thường gặp dưới dạng tập hợp kết hạch toả tia spherolit (hình 3.20c [11]).

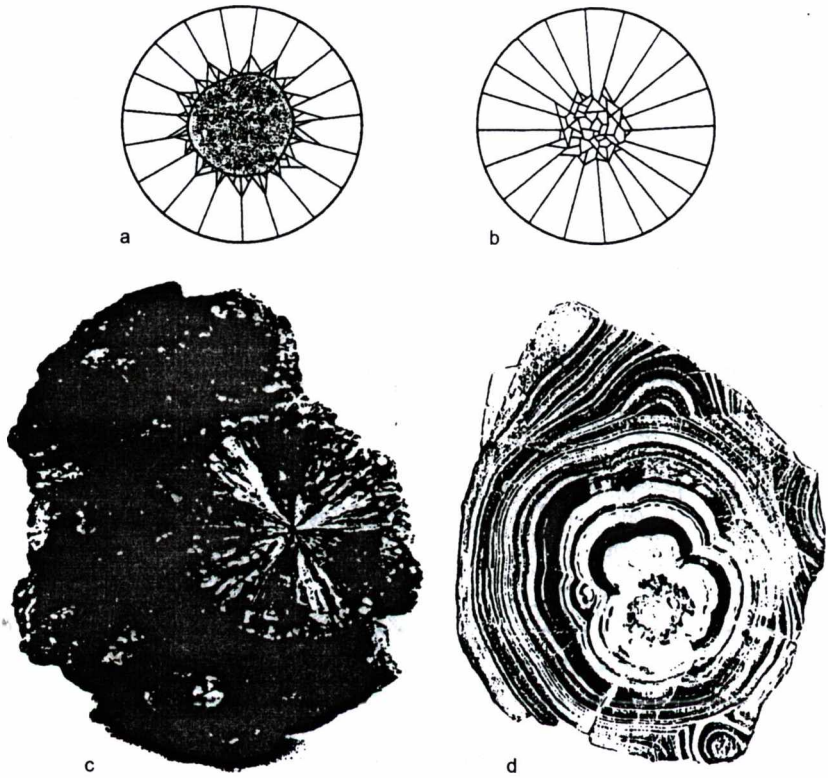
Hạt cầu có cấu tạo phân lớp đồng tâm thay vì toả tia thường cho cấu tạo trứng cá (cùng kích thước với spherolit). Nếu kích thước hạt cầu lớn hơn 5 mm thì cấu tạo gọi là pizolit. Malachit $Cu_2CO_3(OH)_2$ thường có cấu tạo khối stalactit gồm vi tinh dạng sợi xếp kiểu toả tia và phân lớp đồng tâm (hình 3.20d [11]). Spherolit cũng là cấu tạo đặc trưng của thuỷ tinh hay vật chất keo, ví dụ opal, hydroxit sắt và mangan, calcit và aragonit.



Hình 3.19. **Tinh thể thạch anh.**
Tập hợp tinh thể bản mỏng xoay với nhau một góc nhỏ kiểu chong chóng (a) hay dạng yên ngựa, dạng quạt, dạng hạt cầu (b) (theo Grigoriev D.P., 1985)

Trong các yếu tố thúc đẩy sự hình thành cấu tạo hạt cần phải kể đến độ nhớt của môi trường tạo khoáng, sự thay đổi đều đặn của nồng độ dung dịch và sự có mặt của tạp chất.

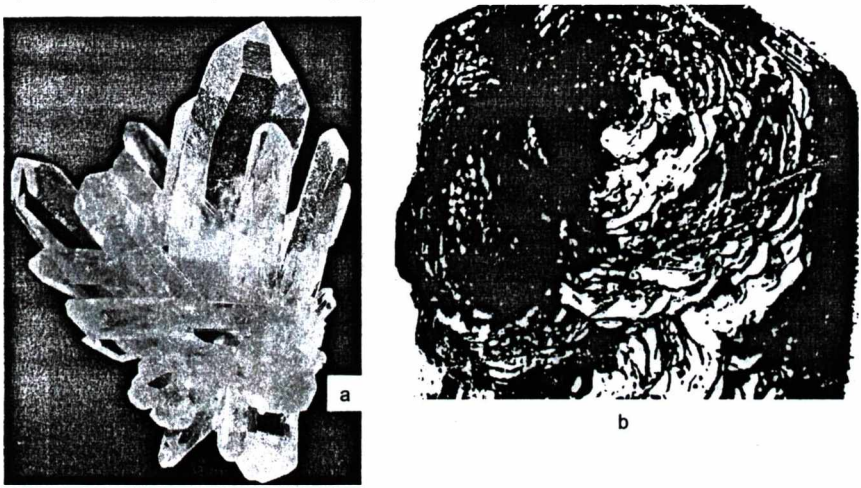
Tập hợp khoáng vật (thể kết tinh hay thể keo) hình thành trong khi lấp đầy các lỗ hổng trong đá, thường cho các *tinh tiết* với kiến trúc phân lớp đồng tâm và dạng toả tia của vi tinh dài, thường gặp đối với zeolit.



Hình 3.20. **Tập hợp đơn khoáng.**
Các vi tinh dạng sợi mọc từ tâm hạt cầu; trên bề mặt của nhân dạng cầu (a), hay của khối mảnh vụn (b). Hạt cầu của wavellit (c) và của malachit (d).
(Theo Grigoriev D.P., 1985 và Dana J.D., 1993)

Ở những lỗ hổng lớn thường hình thành những *tinh đám*, tập hợp những tinh thể phát triển chủ yếu theo một hướng (hình 3.21a [10]); đó là những cá thể phát triển định hướng; phương kéo dài với tốc độ trưởng thành lớn nhất làm thành với mặt nền một góc gần vuông. Bên cạnh chúng, những cá thể mọc chệch hướng, bị lấn át nên không phát triển được (bị đào thải hình học).

Bản mỏng đơn khoáng còn tập hợp dưới dạng "*hoa* hồng" như thường gặp đối với thạch cao và hematit (hình 3.21b [11]).



Hình 3.21. **Các dạng tập hợp tinh thể khoáng vật :**
a- Tinh đám thạch anh. b - Hematit dạng hoa sắt.
(Theo milovsky A.V., Kononov O.V., 1985 và Dana J.D., 1993)

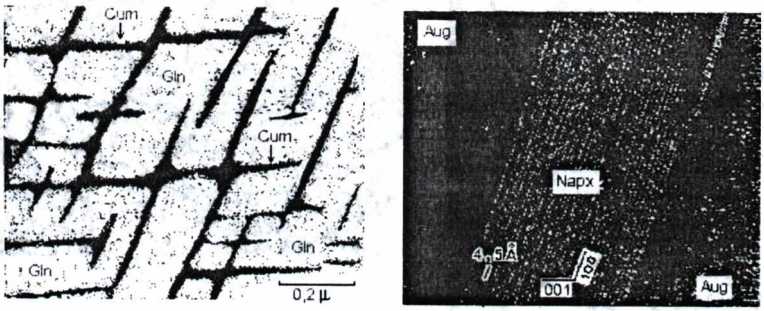
2.2. Tập hợp đa khoáng

Trong tự nhiên, rất hiếm có những pha rắn đồng thể về vật lý và hoá học; chúng thường đặc trưng bằng *tính dị thể*, biểu hiện bằng sự phân bố không đồng đều (hoặc theo từng đới riêng) của tạp chất cơ học và hoá học. Nhiều phương pháp đặc biệt được sử dụng phối hợp trong nghiên cứu hiển vi đối với *tính dị thể nguyên thuỷ* này.

Trong khi sinh trưởng cá thể khoáng vật có thể tiếp nhận những vi tinh của khoáng vật lạ dưới dạng bao thể cơ học. Ví dụ, tinh thể aegirin chứa bao thể nephelin thành tạo sớm. Các đá macma, biến chất thường chứa các bao thể sót, kết quả của sự thay thế chưa trọn vẹn. Trong quá trình đá biến chất bị granit hoá chẳng hạn, zircon của đá biến chất thường tái kết tinh và trở thành khoáng vật phụ của granit.

Tinh thể zircon muộn này thường chứa trong lòng nó các bao thể sót dạng mài tròn của zircon sớm.

Khoáng vật lạ cũng có thể hình thành cùng lúc với khoáng vật chủ. Cấu tạo đới và tháp, sự tái kết tinh của thể keo, sự phân rã dung dịch cứng v.v... đặc trưng cho *tính dị thể đồng sinh* này [10]. Hiện tượng phân rã dung dịch cứng thấy ở feldspar kiềm (hình 6.10) và plagioclas (hình 6.11) cũng bắt gặp ở amphibol (hình 3.22a) và ở pyroxen (hình 3.22b).



***Hình 3.22.* Phân rã dung dịch cứng trong amphibol và pyroxen**

a- Phiến cummingtonit (Cum) xuất hiện trên hai mặt (201) và (20 $\bar{1}$) của glaucophan (Gln) (C 2/m). Chính theo các hướng này hai cá thể phù hợp nhau về kích thước mặt mạng. Dưới kính hiển vi quang học amphibol này hoàn toàn đồng thể (theo Smelik E.A. và Veblen D.R, 1991)

b- Phiến Na-pyroxen (Napx) định hướng song song với mặt (100) của augit (Aug) (theo Otten M.T. và Buseck P.R., 1987).

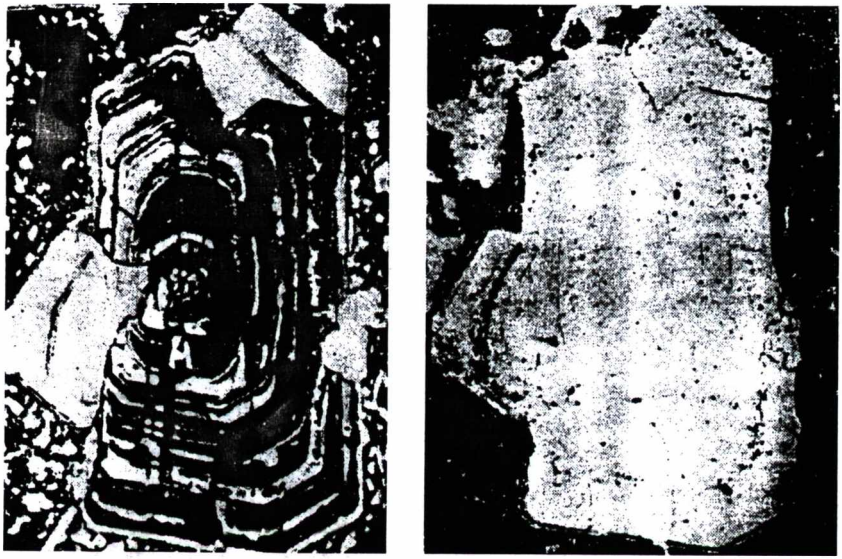
Ảnh chụp dưới kính hiển vi điện tử.

Trong mỗi họ silicat thường có những cặp khoáng vật vốn khác nhau về bản chất hoá học, giống nhau về cấu trúc tinh thể. Ở vùng nhiệt độ cao đôi khoáng vật này (sanidin–microclin hoặc cummingtonit–glaucophan, v.v...) "hoà tan" vào nhau làm một đồng thể; yếu tố nhiệt độ giúp chúng vượt qua những chênh lệch về bản chất hoá học và kích thước ion để tạo một dung dịch cứng. Khi nhiệt độ giảm, dung dịch cứng phân rã thành hai khoáng vật; cũng chính yếu tố nhiệt độ đã giúp chúng trở về với trạng thái bền vững của pha rắn*.

---

* Xem thêm chương 2 về đồng hình và dung dịch cứng.

Sự phân bố tạp chất hay dị thể nói chung trong một pha rắn khi nó đang phát triển không chỉ phụ thuộc vào sự thay đổi từng đợt của điều kiện dinh dưỡng, mà còn có nguyên nhân ở những năng lực tiếp nhận tạp chất của mặt tinh thể. Điều thứ nhất sinh ra *cấu tạo phân đới*, còn điều thứ hai cho *cấu tạo tháp*.



a b

Hình 3.23. **Cấu tạo phân đới.**
Ảnh chụp plagioclas dưới kính hiển vi phân cực,
nicol vuông góc (a) và nicol song song (b)
(Theo Kostov I., 1965)

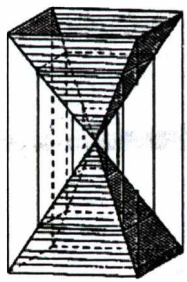
Cấu tạo phân đới liên quan mật thiết với đặc điểm đồng hình. Như đã biết, trong quá trình phát triển của pha rắn, các mặt tinh thể tiếp nhận vật chất của môi trường dinh dưỡng theo từng lớp (khiến chúng dịch chuyển song song theo hướng tia pháp). Mỗi lần môi trường thay đổi thành phần, lớp vật chất mới kết tủa trên bề mặt pha rắn sẽ tiếp nhận những tính chất khác nhau về vật lý và hoá học. Cấu tạo phân đới đặc trưng cho plagioclas mà từng đới của nó thay đổi đặc điểm tuỳ theo hàm lượng tương đối của hợp phần trong dãy đồng hình $Na[AlSi_3O_8]$ và $Ca[Al_2Si_2O_8]$ (xem 6.2).

Hình 3.23 là ảnh chụp lát plagioclas trong kính hiển vi phân cực; cùng với sự biến đổi hàm lượng thành phần anoctit, các đới sẽ khác nhau về tính chất quang học, khiến cấu tạo phân đới càng rõ nét*.

Cấu tạo phân đới có thể nổi bật bằng các bao thể thâm nhập từng đợt vào tinh thể khi nó đang phát triển. Tinh thể leucit $K[AlSi_2O_6]$ là một thí dụ tốt về tính phân đới loại này.

Nếu cấu tạo phân đới thể hiện sự thay đổi theo thời gian của điều kiện môi trường quanh tinh thể trưởng thành thì cấu tạo tháp cho thấy tính chất của pha rắn phân dị theo hướng (thay đổi theo không gian).

Trong trường hợp phát triển lý tưởng, kể từ thời điểm ra đời tinh thể luôn giữ nguyên hình dạng của nó trong khi nó vẫn không ngừng lớn lên. Tinh thể có thể chia thành những miền dạng tháp với đỉnh chung là tâm tinh thể (hình 3.24a) gọi là tháp phát triển. Các tháp này đặc trưng bằng những tính chất không giống nhau; chúng thuộc những mặt (mặt mạng) của các hình đơn khác nhau: năng lực hấp phụ của chúng đối với dị thể cũng không như nhau.



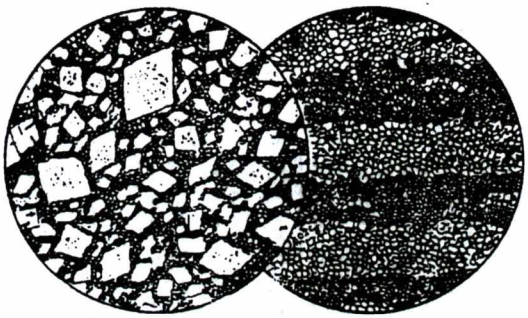
a

b

Hình 3.24. **Tháp phát triển**
trên sơ đồ (a) và khoáng vật pyroxen (b)
trong ảnh hiển vi phân cực dưới Nicol vuông góc
(Theo Kostov I., 1965)

* Xem thêm sự kết tinh phân đoạn của plagioclas, tiểu mục 2.2.2 và hình 6.9a.

Tinh thể với cấu tạo tháp phân dị theo từng miền dạng tháp (nhận tâm tinh thể làm đỉnh và mặt của nó làm đáy). Các miền khác nhau về hàng loạt tính chất: màu sắc, phân bố bao thể, chỉ số chiết suất, độ cứng v.v... Ví dụ, tinh thể thạch anh tím (amethyst), thạch cao và pyroxen (hình 3.24b).



Hình 3.25. **Đá vôi dolomit hoá**

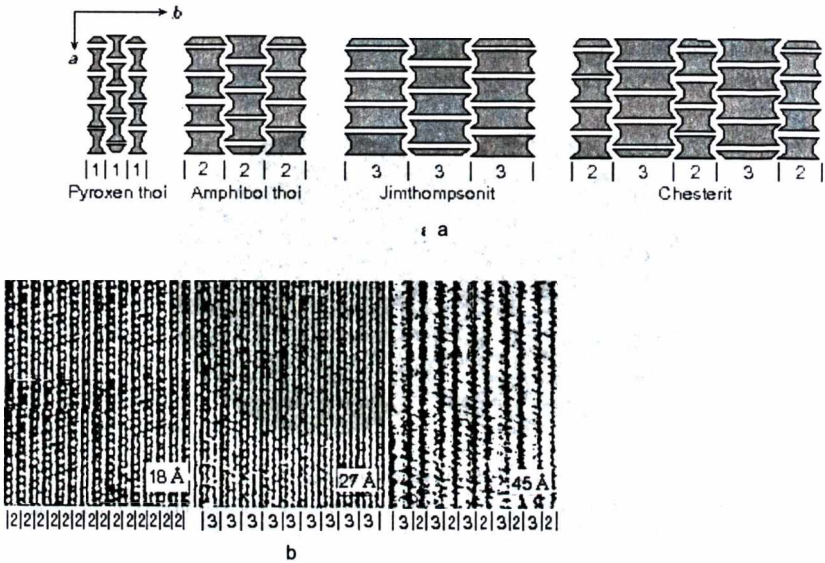
Tinh thể dolomit hình mặt thoi lúc đầu còn rải rác, khi thay thế hết calcit chúng tạo thành khối đồng nhất. (Theo Nguyễn Văn Chiển, Trịnh Ích, Phan Trường Thị, 1973)

Sau cùng, các quá trình như sự thay đổi thành phần khoáng vật và sự hình thành khoáng vật mới, sự thay thế một pha cũ bằng một pha mới là nguồn phát sinh *tính dị thể biểu sinh* trong khoáng vật, góp phần vào sự phong phú đa dạng của tập hợp đa khoáng [10]. Chẳng hạn, hiện tượng thay thế hay hoà tan rất phổ biến trong đá vôi dưới tác dụng của nước ngầm hoặc dung dịch di chuyển trong khe nứt, lỗ hổng của đá. Mạnh mẽ nhất là hiện tượng dolomit hoá, silica hoá, sulfat hoá v.v... Sản phẩm của quá trình là tinh thể dolomit hình mặt thoi thay thế cho calcit, làm cơ sở cho thành tạo dolomit hạt đều, dạng khối đồng nhất của đá vôi dolomit hoá (hình 3.25). Tại môi trường với PH < 7, $CaCO_3$ dễ hoà tan trong dung dịch giàu SiO_2; calcit bị thay thế dần bởi calcedon.

Từ góc độ địa chất học, silicat lớp có tầm quan trọng lớn, trong đó mica là thành phần chính của đá phiến và đá macma.

Hình thành ở nhiệt độ thấp hơn so với amphibol và pyroxen, chúng thường sinh ra do phản ứng thay thế khoáng vật sinh sớm do biến đổi nhiệt dịch. Đây là biến đổi phức tạp về hoá học và tinh thể học. Nhiều sản phẩm trung gian của quá trình này

mới được phát hiện* và được coi như kết quả của quá trình hydrat hoá đối với enstatit và anthophyllit.



Hình 3.26. **Mạch đơn pyroxen và các mạch kép**
Sơ đồ mặt cắt ngang (a) và ảnh hiển vi điện tử của các cấu trúc đó (b).
(Theo Veblen D.R., Buseck P.R. và Burnham C.W, 1977)

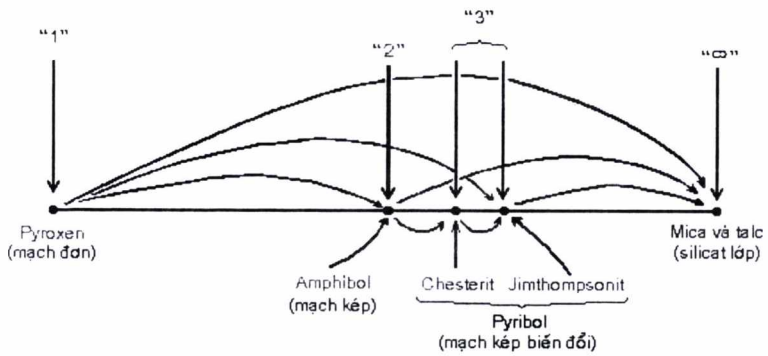
Chúng xuất hiện ở giai đoạn chuyển tiếp của sự phát triển cấu trúc tinh thể từ silicat mạch, tức là pyroxen (khoáng vật nhiệt độ cao, không chứa nước) sang silicat lớp, tức là mica (khoáng vật nhiệt độ thấp, chứa nước; xem hình 3.27).

---

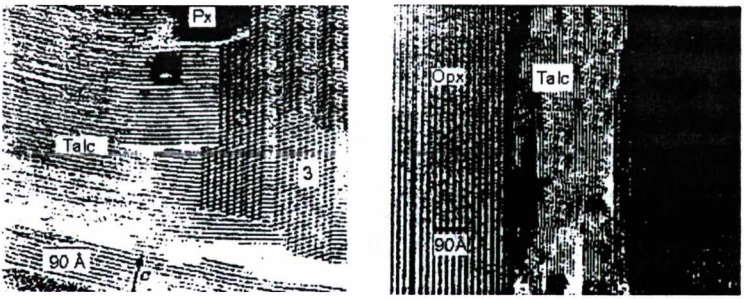
* Năm 1977 D.R. Veblen đã phát hiện được những khoáng vật mới với tên chung là biopyribol. Danh từ này phản ánh sự liên quan về cấu trúc trùng hợp giữa silicat lớp (với BIOtit là tiêu biểu), silicat mạch đơn (PYRoxen) và silicat mạch kép (amphIBOL).

Hai trong số pha rắn mới tìm được đặc trưng bằng cấu trúc dạng mạch kép ba (do 3 mạch đơn trùng hợp nên) là jimthompsonit $(Mg,Fe)_{10}Si_{12}O_{32}(OH)_4$ và dạng xen kẽ của mạch hai và mạch kép ba là chesterit $(Mg,Fe)_{17}Si_{20}O_{54}(OH)_6$ (xem hình 3.26).

Những phát hiện sau đó (Buseck P.R. và Veblen D.R., 1978) cho thấy sự có mặt của mạch kép bốn trong một sản phẩm cùng loại.



Hình 3.27. **Sơ đồ chỉ phương hướng của các phản ứng giả định biến đổi pyroxen thành silicat lớp.**
"2" và "3" là mạch kép hai của amphibol và ba của biopyribol do các mạch đơn "1" của pyroxen trùng hợp nên; từ đó suy ra "∞" là sự trùng hợp cao nhất với sản phẩm là silicat lớp
(theo Veblen D.R. và Buseck P.R., 1981)



Hình 3.28. **Sản phẩm biến đổi của pyroxen chụp dưới kính hiển vi điện tử**
a. Tập hợp của pyroxen với talc và pyribol (silicat mạch kép ba: "3")
b. Pyroxen thoi (Opx) bị talc thay thế (theo Veblen D.R. và Buseck P.R., 1981)

Sự trùng hợp ở mức độ khác nhau đó cũng có thể là sản phẩm của các phản ứng xảy ra trong quá trình biến chất nhiệt độ thấp.

Hình 3.28a giới thiệu cấu trúc mạch kép ba (số 3) của pyribol nằm giữa thể sót (chưa bị biến đổi) của augit và talc (silicat lớp), pyribol là sản phẩm trung gian trong loạt phản ứng

pyroxen → silicat mạch kép ba → talc

Talc là sản phẩm của sự thay thế trực tiếp pyroxen trực thoi dọc theo một khe nứt (hình 3.28b).

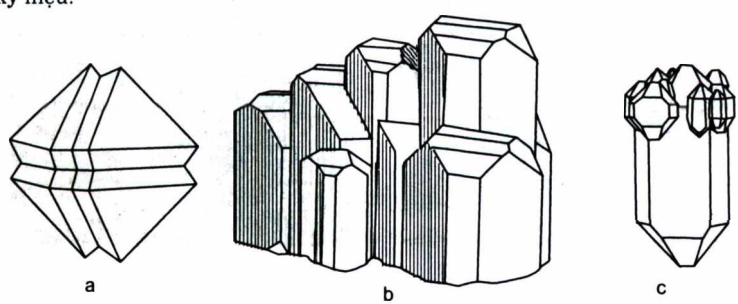
3. LIÊN KẾT CÓ QUY LUẬT CỦA KHOÁNG VẬT

3.1. Liên kết song song

Hai hay nhiều cá thể của một đơn khoáng có thể có một định hướng chung trong khi phát triển. Một số liên kết đồng sinh như trường hợp của fluorit (hình 3.29) cho thấy mạng tinh thể hầu như không có sự gián đoạn khi đi từ cá thể này sang cá thể kia.

Trong thể liên kết song song khác, các tinh thể kích thước nhỏ phát triển muộn "ký sinh" trên một cá thể thuộc thế hệ sinh sớm. Đó là trường hợp của thạch anh (hình 3.29c).

Liên kết song song của đơn tinh thể calcit dạng khối mặt thoi tù $(01\bar{1}2)$ cho các tập hợp với hình dạng khác nhau: hình mặt tam giác lệch (hình 3.30a), lăng trụ sáu phương (hình 3.30b), bản mỏng gồm các đơn tinh gắn với nhau bằng những mặt thoi cùng ký hiệu.

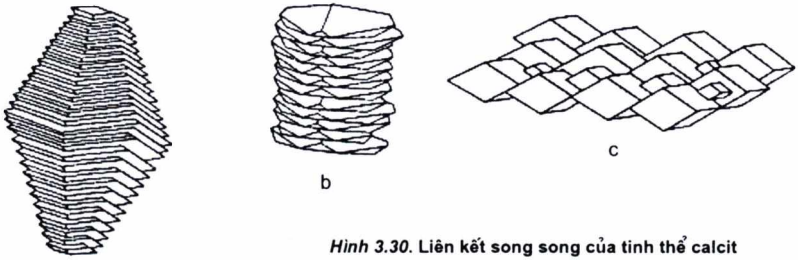


Hình 3.29. Liên kết song song thuộc các tinh thể đồng sinh của fluorit (a) và của barit (b), liên kết của thạch anh (c)

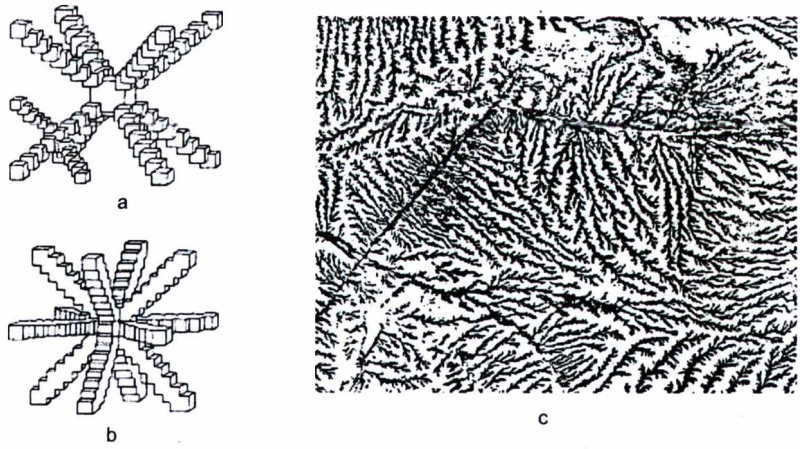
(Theo Shafranovsky I.I., 1960; Milovsky A.V, Kononov O.V.,1985)

Cùng loại liên kết song song có thể kể đến tập hợp những vi tinh mọc gần như song song, với các hướng tinh thể học xác định, bắt đầu từ một tinh thể ở tâm. Các vi tinh đồng (hình 3.31a) và bạc (hình 3.31b) hình lập phương mọc theo những hướng của các hình đơn lần lượt là tám mặt và mười hai mặt thoi. Liên kết này được gọi là *dendrit*, khá phổ biến trong khoáng vật. Trên hình 3.31c là dendrit của

pyrolusit MnO_2 bám trên đá vôi.*Epitaxi* là liên kết định hướng theo luật tinh thể học của hai khoáng vật. Mặc dầu hai tinh thể ghép đôi này có cấu trúc (và kích thước ô mạng cơ sở) khác nhau vì chúng không cùng thành phần hoá học, trong cấu trúc nội tại của chúng có thể thấy những mặt mạng phù hợp nhau (hoặc có ít nhất những chi tiết không phù hợp) để những mặt này trở thành một mặt chung.



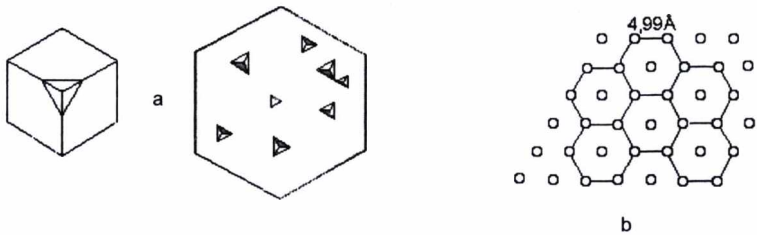
Hình 3.30. **Liên kết song song của tinh thể calcit**
(Mỏ Tyr Nyauz. Bắc Caucas)
(Theo Milovsky A.V., Kononov O.V.,1985)



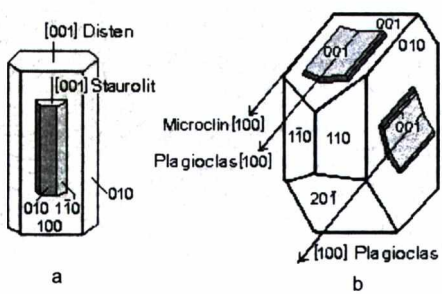
Hình 3.31. **Dendrit của đồng (a) bạc, (b) và pyrolusit (c)**
(Theo Milovsky A.V., Kononov O.V.,1985 và Dana J.D., 1993)

Khi nhỏ một giọt dung dịch iodur kali KJ lên bề mặt cát khai của muscovit $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ rồi để bay hơi, các tinh thể KJ nhận được sẽ định hướng song

song nhau và hợp quy luật đối với các hướng tinh thể học nhất định trong tinh thể mica (hình 3.32a). Thực tế cho thấy các mặt ghép trên hai cá thể đều ứng với mặt mạng sáu phương của nguyên tử kali: đó là mặt {111} (hình tám mặt) của KJ (hình 3.32b) và mặt {001} (hình đôi mặt) của muscovit.



Hình 3.32. **Epitaxi của iodur kali trên muscovit.**
Tinh thể KJ (bên trái) phân bố chỉnh hợp trên muscovit (a). Mặt mạng nguyên tử K trong cấu trúc KJ (b) và trong cấu trúc muscovit (c).
(Theo Boky G.B.,1971)



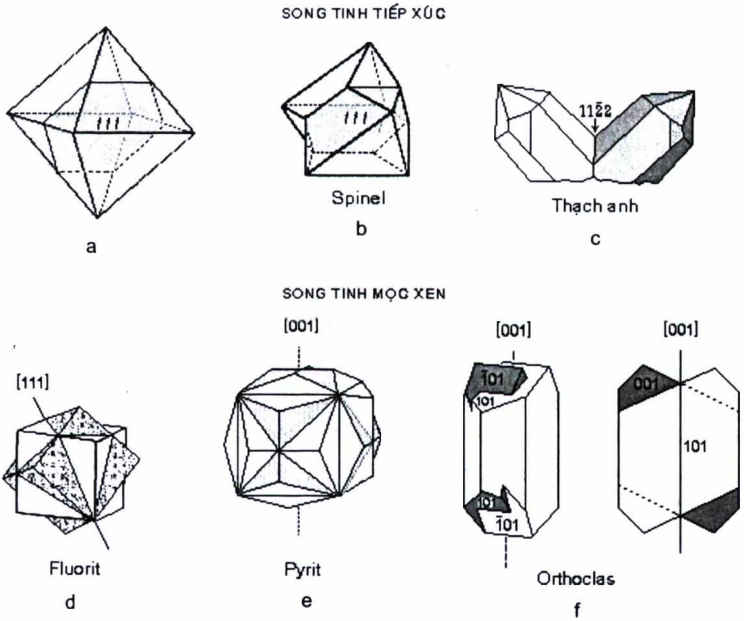
Hình 3.33. **Epitaxi của khoáng vật.**
Staurolit $Fe_2Al_9O_6(SiO_4)_4(O,OH)_2$ và disten Al_2SiO_5 (a), oligoclas ($Na[AlSi_3O_8]$ chứa khoảng 13% $Ca[Al_2Si_2O_8]$) và microclin $K[AlSi_3O_8]$ (b).
(Theo Kern R. và Gindt R., 1958)

Tinh thể staurolit (một nghiêng) gắn kết trên disten: mặt {010} của staurolit song song với mặt {100} của disten. Đó là các mặt mạng có khoảng cách nguyên tử gần bằng nhau (hình 3.33a). Epitaxi của oligoclass trên microclin có [100] là hướng chung của hai cấu trúc khác nhau, các mặt ghép là (001) trong plagioclas, (001) và (010)

trong microclin. Các mặt này khá phù hợp với nhau về cấu trúc và khoảng cách nguyên tử (hình 3.33b).

3.2. Song tinh

Theo định nghĩa các đơn tinh thể cùng chất trong một song tinh liên quan với nhau bằng một yếu tố đối xứng vốn không có trong từng cá thể. Yếu tố đối xứng mới này đưa cá thể nọ đến trùng cá thể kia của song tinh. Nhờ phép đo hình thái bằng giác kế phản xạ và nhờ nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X có thể phân biệt song tinh với một liên kết tinh thể bất kỳ.



***Hình 3.34.* Song tinh.**

(a) Hình tám mặt bổ đôi bởi mặt (111). (b) Song tinh của spinel theo mặt song tinh (111).
(c) Tinh thể phải và trái của thạch anh tạo song tinh theo luật Nhật Bản.
(d) Song tinh của fluorit với trục song tinh [111].
(e) Trục xoay bậc bốn của song tinh pyrit.
(f) Trục song tinh [001] trong luật Carlsbad của orthoclas.

Yếu tố đối xứng giúp các cá thể của song tinh liên quan với nhau gồm: mặt phẳng đối xứng gọi là *mặt song tinh,* trục xoay đối xứng bậc hai, *trục song tinh* và tâm đối xứng *tâm song tinh.*

Luật song tinh quy định hai điều cho một liên kết loại này như sau:

Yếu tố nào (mặt, trục hay tâm) đặc trưng cho song tinh;

Yếu tố song tinh ấy định hướng ra sao trong song tinh.

Mặt song tinh và trục song tinh biểu thị bằng chỉ số Miller của nó, ví dụ (010) và [001].

Hai cá thể gắn với nhau qua *bề mặt liên kết.* Nếu bề mặt này phẳng thì gọi là *mặt ghép.* Mặt phẳng này thường trùng (nhưng không nhất thiết) với mặt song tinh.

Nếu luật song tinh được xác định bởi một mặt song tinh thì mặt này không bao giờ song song với một mặt đối xứng. Nếu trục xoay song tinh xác định cho luật song tinh thì nó không thể song song với một trục đối xứng bậc chẵn. Đôi khi, trục song tinh là một trục bậc bốn.

Song tinh có bề mặt liên kết ổn định thì gọi là *song tinh tiếp xúc. Song tinh mọc xen* thường có bề mặt không ổn định và luật thường gặp là trục song tinh.

Song tinh đa hợp bao gồm ba hay nhiều cá thể liên kết theo cùng một luật. Nếu tất cả các bề mặt liên kết kế tiếp đều song song nhau thì song tinh đa hợp đó là *song tinh liên phiến.* Nếu chúng không song song – *song tinh kết vòng.* Song tinh liên phiến gồm số lớn cá thể mảnh dẹt thì những mặt tinh thể cắt ngang mặt ghép thường chứa vết khía; chúng cho thấy sự định hướng ngược nhau của các cá thể kề nhau. Nhiều khi, đối xứng của một song tinh thường cao hơn đối xứng của từng cá thể, bởi vì mặt và trục song tinh là những yếu tố đối xứng thêm sau. Nếu đa diện của một tinh thể riêng lẻ là một đa diện lồi thì song tinh thường chứa các góc lõm.

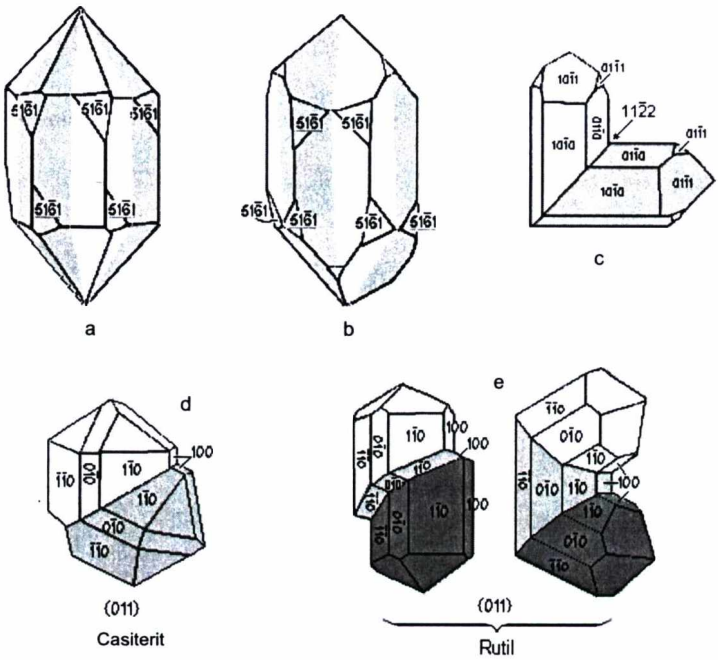
Hệ lập phương có *song tinh spinel* (hình 3.34a và b) với mặt song tinh theo mặt (111) tạo song tinh tiếp xúc.

Song tinh *luật pyrit* với trục đối xứng bậc bốn là trục song tinh của hai tinh thể mười hai mặt ngũ giác. Khi mọc xen để tạo song tinh thì đối xứng của các cá thể tăng lên rõ rệt: từ $\bar{4}$3m thành m3m (hình 3.34e).

Hệ bốn phương có song tinh phổ biến nhất với mặt song tinh {011}. Tinh thể cassiterit và rutil tạo song tinh theo luật này (hình 3.35d).

Hệ sáu phương và ba phương với một số loại song tinh của thạch anh. *Luật Dauphiné* với trục song tinh dọc theo trục *c* liên kết hai cá thể trái hoặc hai cá thể phải. *Luật Brasil* liên kết hai tinh thể thạch anh, một phải và một trái, bằng mặt

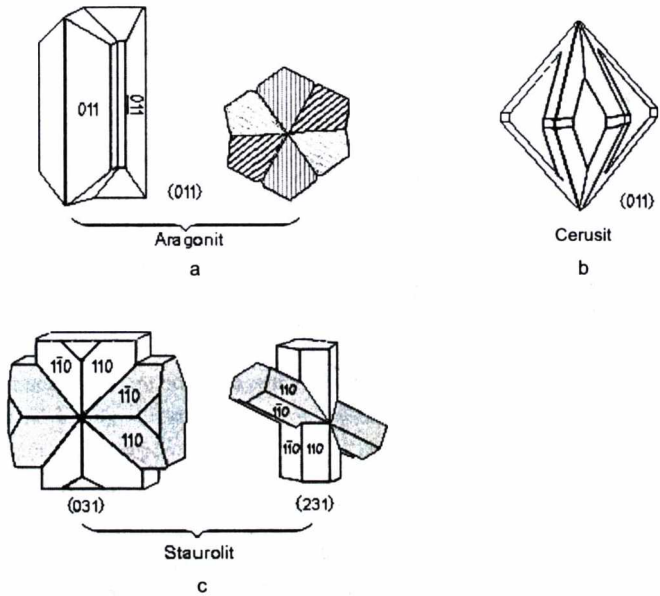
song tinh song song mặt lăng trụ sáu phương. *Luật Nhật Bản* đặc trưng bằng mặt song tinh {11$\bar{2}$2} làm cho tập hợp có chứa góc lõm (xem hình 3.35c).



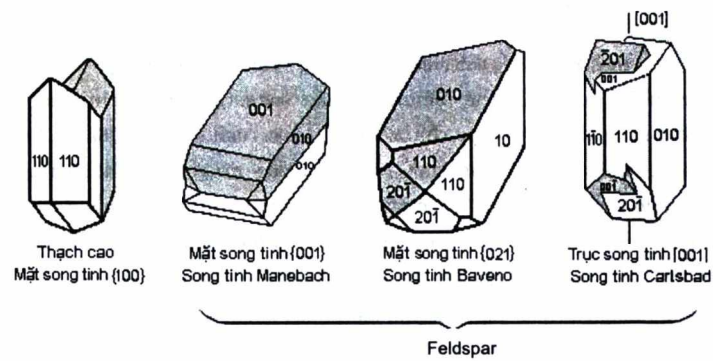
Hình 3.35. **Song tinh thường thấy trong hệ tinh thể hạng trung**

Hệ trực thoi có các luật thể hiện bằng mặt song tinh. Song tinh tiếp xúc của aragonit cùng song tinh kết vòng của aragonit và cerusit (hình 3.36a và b) đều cho thấy mặt song tinh {110}. Song tinh vòng sáu của aragonit có đối xứng giả sáu phương, đó là do góc nhị diện giữa các mặt lăng trụ trực thoi xấp xỉ bằng 60°. Khoáng vật staurolit thường cho hai loại song tinh mọc xen; mặt song tinh {031} tạo góc lõm 90°, mặt song tinh {231} cho góc lõm 60° (hình 3.36c).

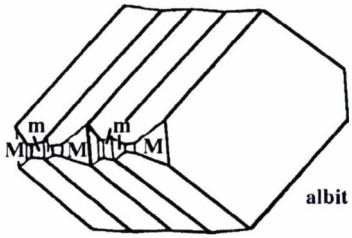
Hệ một nghiêng có các song tinh phổ biến nhất là theo mặt {100} của khoáng vật thạch cao (*song tinh đuôi én*) và *song tinh Manebach* {001} của khoáng vật orthoclas (hình 3.37). Mặt {021} đặc trưng cho luật của *song tinh Baveno.* Thường gặp nhất trong orthoclas là *song tinh Carsbad* với *c* là trục song tinh với bề mặt liên kết không ổn định dọc theo {010}.



Hình 3.36. **Song tinh thường gặp trong hệ tinh thể trực thoi**

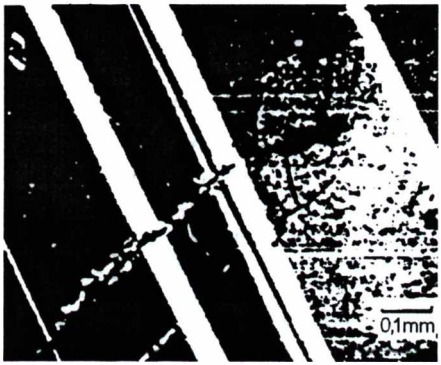


Hình 3.37. **Song tinh phổ biến trong hệ tinh thể một nghiêng**



a

c



b

Hình 3.38. **Song tinh liên phiến của albit dưới dạng sơ đồ (a) và dưới kính hiển vi phân cực (Nicol +) (b). Sự đan xen của luật albit và luật periclin trong khoáng vật microclin (c).**
(Theo Dana J. D, 1993)

Hệ ba nghiêng có nhóm khoáng vật feldspat bộc lộ song tinh liên phiến rõ nét. Trước hết, song tinh theo ***luật albit*** với mặt song tinh {010} thể hiện trên hình 3.38a và b. Feldspat còn một song tinh loại quan trọng khác theo ***luật periclin*** với trục song tinh [010]. Sự đan xen của luật albit và luật periclin trong khoáng vật microclin (c). Feldspat ba nghiêng cũng tạo song tinh theo các luật của feldspat một nghiêng.

Trên đây, song tinh đã được diễn đạt về phương diện hình thái. Một vài khía cạnh liên quan đến bản chất mạng của hiện tượng song tinh sẽ được đánh giá sau đây.

Cấu trúc nội tại của tinh thể càng gần với sự hoàn thiện thì nội năng của nó càng thấp. Tinh thể thực của khoáng vật có những sai lệch trong cấu trúc, song tinh là một biểu hiện của tình trạng ấy. Do đó, nội năng của một song tinh chắc phải lớn hơn ít nhiều so với nội năng của một cá thể không song tinh.

Các luật của song tinh, cụ thể là những yếu tố đối xứng của nó như mặt gương và trục xoay phải song song với các yếu tố của mạng (mặt mạng, mạch mạng).

Mạng không gian của hai cá thể liên quan với nhau bằng mặt đối xứng; nó cũng là mặt ghép, mà XX' là giao tuyến của nó với mặt hình vẽ. Dọc theo mặt song tinh này có sự chỉnh hợp của các nút mạng thuộc cả cá thể I và cá thể II, bởi vì các nút này đều nằm trên các mạch mạng (và mặt mạng) của cả hai phía. Điều đó chứng tỏ mặt ghép trùng với mặt song tinh. Mạng dựng thêm bao quát toàn bộ song tinh gọi là *mạng song tinh*. Khi cắt mặt song tinh nó có thể liên tục ($\omega = 0$) hoặc chệch hướng một chút tại XX' ($\omega > 0$). Sự chệch hướng này biểu thị bằng *độ nghiêng song tinh* ω; nó là góc giữa pháp tuyến của mặt song tinh và mạng song tinh. Góc này biến thiên từ 0° đến một giá trị lớn nhất khoảng 6° trong các song tinh đã khảo sát. Mạng song tinh có thể giống mạng của từng cá thể (n = 1) hoặc là một siêu mạng như hình 3.39 với n = 3. *Chỉ số song tinh* n tính bằng

$$n = \frac{V : Z}{v : z}$$

trong đó, Z và z là số nút lần lượt tính trên thể tích V của ô mạng song tinh và v của ô mạng tinh thể [11].

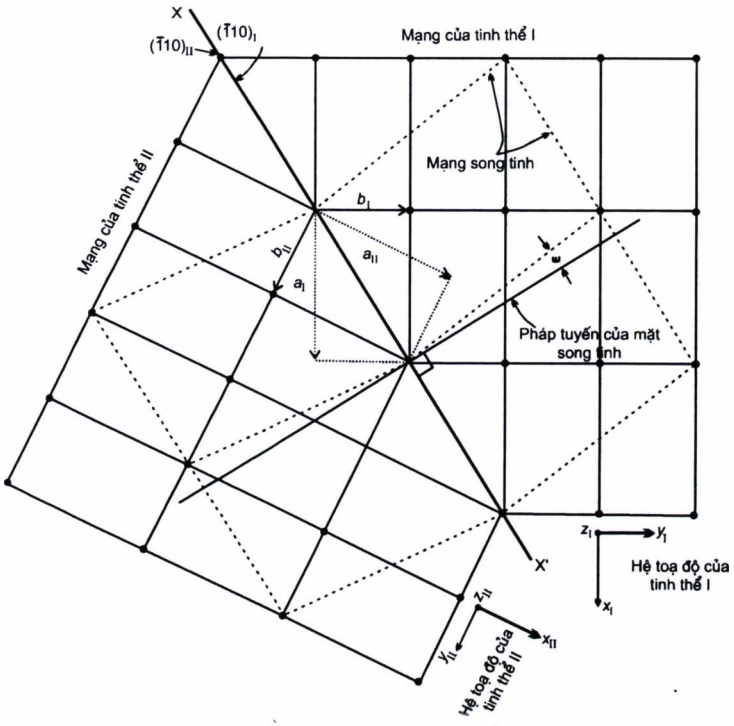
Tính liên tục của mạng song tinh qua cá thể I và II là một điều kiện căn bản cho tính ổn định của song tinh: độ nghiêng song tinh và chỉ số song tinh càng nhỏ tần suất gặp song tinh càng lớn.

Nguồn gốc của song tinh

Về nguồn gốc xuất xứ, song tinh có thể có ba loại (Buerger 1945):

a- Song tinh phát sinh trong quá trình phát triển của tinh thể khoáng vật. Sự phát triển hoàn thiện của một tinh thể lí tưởng thường tuân thủ một trình tự đều đặn. Nằm trong dung dịch bão hoà hay trong dung thể, đa diện tinh thể tăng trưởng là nhờ các hạt vật chất (ion, nguyên tử, phân tử v.v...) tuần tự tiếp cận bề mặt của nó. Hạt xếp vào hàng, hết hàng này sang hàng khác, phủ đầy mặt tinh thể, làm thành lớp. Lớp (hàng) nọ chưa hoàn thành thì lớp (hàng) kia chưa thể phát sinh. Chỉ cần hạt vật chất nằm không đúng chỗ, trật tự vốn đều đặn sẽ bị gián đoạn.

Ví dụ, trên hình 3.39 đường XX' có thể xem như dấu vết của mặt ngoài của tinh thể I (nguyên thuỷ). Trong khi nó đang tăng trưởng, một hạt có thể tiếp cận vị trí đúng với trật tự của mạng tinh thể này. Đây là trường hợp tinh thể phát triển bình thường, cấu trúc nguyên thuỷ không bị gián đoạn. Trong trường hợp hạt tiếp cận mạng tinh thể II thì tinh thể I ngừng phát triển; "biến cố" này cho cấu trúc song tinh. Đây là *song tinh nguyên sinh*, nguồn phát sinh phần lớn các song tinh tiếp xúc và song tinh mọc xen.



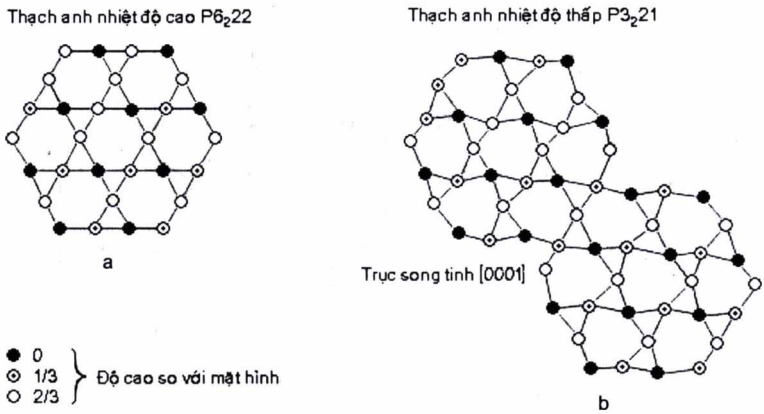
Hình 3.39. **Mạng trực thoi (chiếu xuống mặt xOy) của hai cá thể I và II tạo song tinh theo mặt {110}(đường XX'). Mạng không gian thể hiện bằng đường đứt là mạng song tinh.** (Theo Dana J.D, 1993)

b- *Song tinh hình thành sau chuyển pha*

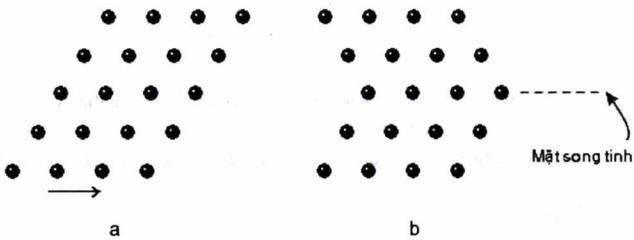
Thạch anh nhiệt độ cao (hình 3.40.a) chẳng hạn, có nhóm đối xứng không gian $P6_222$, sau khi chuyển đổi thành thạch anh nhiệt độ thấp với nhóm không gian $P3_221$ (hình 3.40.b) thì cấu trúc có hai phần trên và dưới liên quan bằng phép quay 180° quanh trục chính [0001]. Đó là song tinh luật Dauphiné. Bị đốt nóng quá 573°C thì song tinh biến mất và thạch anh nhiệt độ cao không song tinh được phục hồi.

K–feldspat là một ví dụ khác. Nó gồm sanidin (C2/m), pha nhiệt độ cao; orthoclas (C2/m), pha nhiệt độ thấp hơn và microclin ($C\bar{1}$) là pha nhiệt độ thấp nhất. Hình 3.38.c cho thấy song tinh mạng lưới của microclin, với hai luật song tinh cùng có mặt: albit và periclin. Trong bước chuyển từ pha một nghiêng (sanidin) sang pha ba nghiêng (microclin), mặt gương đối xứng và trục xoay đối xứng bậc hai biến mất,

những vùng feldspar ba nghiêng xuất hiện liên kết với nhau bằng các luật song tinh. Đó là song tinh thứ sinh.



Hình 3.40. **Cấu trúc tinh thể thạch anh song tinh.**
Nguyên tử silic của cấu trúc chiếu trên (0001) :
a.Thạch anh nhiệt độ cao; b.Thạch anh nhiệt độ thấp



Hình 3.41. **Song tinh do lực cơ học**
Lực cơ học theo chiều mũi tên (a) khiến mạng tinh thể bị biến dạng trượt (b), mặt mạng càng xa mặt song tinh (đường đứt) có khoảng trượt càng lớn.

c- *Song tinh sinh ra do lực cơ học làm tinh thể biến dạng* là loại khác của song tinh thứ sinh. Nếu lực cơ học không đủ lớn, không phá vỡ được cấu trúc tinh thể, thì cũng làm các mặt mạng trượt song song với nhau theo hướng của lực, làm nảy sinh song tinh (hình 3.41a, b). Song tinh do biến dạng này thường gặp trong kim loại và trong đá vôi, như đã thấy trong calcit dưới dạng song tinh liên phiến.

Chương 4

TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA KHOÁNG VẬT

Tính chất vật lý của khoáng vật có giá trị quan trọng trong việc xác định khoáng vật. Rất nhiều khoáng vật có ứng dụng thực tế nhờ tính chất vật lý. Giữa thành phần, cấu trúc và tính chất vật lý có mối liên quan chặt chẽ.

Tính chất vật lý của khoáng vật có thể quan sát được trực tiếp bằng mắt thường, nhưng rất nhiều tính chất chỉ có thể phát hiện được bằng các thiết bị thí nghiệm cần thiết, từ đơn giản đến phức tạp. Ví dụ, màu, độ trong suốt của khoáng vật có thể phân biệt bằng mắt thường, cát khai của khoáng vật cũng có thể xác định được ngay, tuy nhiên để phân biệt mức độ cát khai cần phải có những thiết bị hỗ trợ. Nếu không quan sát pyroxen trong lát mỏng thạch học dưới kính hiển vi phân cực thì không xác định được hai hướng cát khai tạo một góc 87°, mà trên tinh thể không quan sát được. Dùng nam châm có thể phân biệt được khoáng vật có tính chất từ và không từ, nhưng xác định chính xác độ từ cảm của khoáng vật thì đòi hỏi phải đo giá trị đó trên thiết bị chuyên dùng.

Một loạt các tính chất như tính phát quang, tính phóng xạ, tính chất nhiệt ... chỉ có thể xác định được bằng thiết bị hiện đại.

Các tính chất vật lý của khoáng vật sẽ được trình bày lần lượt từ các tính chất cơ học, tính chất quang học, các tính chất hoá lý có liên quan chặt chẽ với thành phần và cấu trúc của khoáng vật. Cuối cùng là một vài tính chất đặc thù của một lượng nhỏ khoáng vật, như tính hấp thụ, tính tẩm ướt....

1. TỶ TRỌNG

Tỷ trọng khoáng vật được đo bằng đơn vị G/cm^3 dao động trong giới hạn rộng và đạt tới 23,0 G/cm^3 (Hợp kim Pt-Ir). Trong tự nhiên phổ biến các khoáng vật có tỷ trọng từ 2,5 - 3,5 G/cm^3. Đa số khoáng vật có tỷ trọng nhỏ hơn 5 G/cm^3 (silicat, các muối oxi - halogenua). Sulfua và kim loại tự sinh có tỷ trọng lớn. Theo giá trị về tỷ trọng, khoáng vật chia làm ba nhóm:

Khoáng vật nhẹ với tỷ trọng tới 3 G/cm^3. Halit - 2,17 , Thạch anh - 2,65.

Khoáng vật có tỷ trọng trung bình: 3 - 4 G/cm^3. Kim cương có tỷ trọng 3,5; Corindon có tỷ trọng 4,0.

Khoáng vật có tỷ trọng cao - khoáng vật nặng với tỷ trọng > 4 G/cm^3.

Chalcopyrit	4,1 - 4,3	Uraninit	8,0 - 10,0
Magnetit	4,9 - 5,2	Ag	10 - 11
Hematit	5,0 - 5,2	Hg	13,6
Casiterit	7,0	Au	15 - 19
Galenit	7,0 - 7,6	Pt	14 - 20
Cinabar	8,0	Os - Ir	17 - 23

Tỷ trọng phụ thuộc vào thành phần và cấu trúc khoáng vật. Vì vậy tỷ trọng là dấu hiệu quan trọng để xác định khoáng vật

- Tỷ trọng phụ thuộc vào thành phần

Trọng lượng nguyên tử ảnh hưởng lớn tới tỷ trọng.

Ví dụ: Sb có trọng lượng nguyên tử 121,7; khoáng vật Sb_2S_3 thuộc hệ thoi có tỷ trọng 4,6 G/cm^3. Bi có trọng lượng nguyên tử 209; khoáng vật Bi_2S_3 thuộc hệ thoi, có tỷ trọng 6,6 G/cm^3.

- Tỷ trọng phụ thuộc vào bán kính ion: Kali có bán kính ion 1,33 Å, khoáng vật KCl thuộc hệ lập phương có tỷ trọng 1,98 G/cm^3. Natri có bán kính ion - 0,98 Å; khoáng vật NaCl thuộc hệ lập phương có tỷ trọng 2,17 G/cm^3. Khoáng vật albit $Na[AlSi_3O_8]$ có tỷ trọng 2,16 G/cm^3, orthoclas - 2,55 G/cm^3. Trong các dãy thay thế đồng hình, sự tăng hoặc giảm tỷ trọng, tỷ lệ với thay đổi thành phần hoá học:

Nhóm olivin	Forsterit	$Mg_2[SiO_4]$	- 3,2 G/cm^3.
	Fayalit	$Fe_2[SiO_4]$	- 4,35 G/cm^3.
Nhóm plagioclas	Albit	$Na[AlSi_3O_8]$	- 2,61 G/cm^3.
	Anorthit	$Ca[Al_2Si_2O_8]$	- 2,75 G/cm^3.
Nhóm scheelit	Powelit	$Ca[MoO_4]$	- 4,2 G/cm^3
	Scheelit	$Ca[WO_4]$	- 6,1 G/cm^3;

- Tỷ trọng phụ thuộc vào cấu trúc :

Sự phụ thuộc của tỷ trọng vào cấu trúc biểu hiện rõ qua các biến thể đa hình và sự sắp xếp các ion.

Khoáng vật	**Hệ tinh thể**	**Tỷ trọng**
Graphit - C	Sáu phương	2,3
Kim cương - C	Lập phương	3,5
Calcit $Ca[CO_3]$	Ba phương	2,6 - 2,8
Aragonit $Ca[CO_3]$	Thoi	2,9 - 3,0

Trong trường hợp chung, khoáng vật với sự sắp xếp chặt sít có tỷ trọng lớn hơn so với khoáng vật có cấu trúc mạch, dải, lớp và khung.

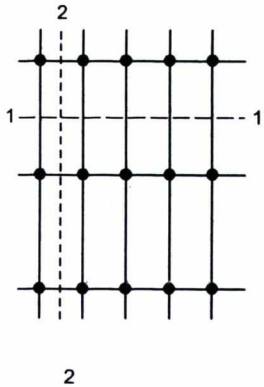
Ngoài ra tỷ trọng còn phụ thuộc vào một loạt các yếu tố khác như số phối trí tăng, thể tích sẽ giảm do đó tỷ trọng tăng lên. Hoá trị cation giảm, hoá trị anion tăng lên thì tỷ trọng tăng (Theo Sobolev V.S.).

Một số phương pháp xác định tỷ trọng: Có nhiều phương pháp xác định tỷ trọng của khoáng vật như phương pháp bình tỷ trọng, phương pháp xác định tỷ trọng gần đúng dựa vào giá trị chiết suất của khoáng vật, xác định tỷ trọng bằng bộ dung dịch nặng (Bromofoc $CHBr_3$ có tỷ trọng 2,98; Tule $KJ.HgJ_2$ có tỷ trọng 3,17 - 3,19; Kleritrit $CH_2(COOTl)_2$- HCOOTl có tỷ trọng 4,2;...).

Trong các phương pháp làm giàu quặng, dùng dung dịch nặng (trong phòng thí nghiệm) để tách phần nặng và phần nhẹ. Ví dụ: tách thạch anh, feldspar, calcit khỏi tập hợp khoáng vật nặng galenit, sphalerit, casiterit... Nhờ thế, hàm lượng khoáng vật có ích sẽ tăng lên trong mẫu nghiên cứu.

2. CÁT KHAI

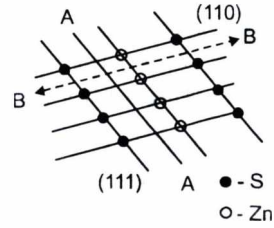
Cát khai là khả năng hay đặc tính của tinh thể khoáng vật bị tách ra theo những mặt tinh thể học nhất định để tạo nên những bề mặt nhẵn bóng. Cát khai có thể xuất hiện theo 1, 2, 3, 4 và 6 hướng tinh thể học.



Hình 4.1. **Hướng cát khai trong cấu trúc tinh thể của một loại ion**
1-1 : Cát khai hoàn toàn
2-2 : Cát khai kém hơn

Tinh thể mica có thể tách theo cát khai thành những tấm mỏng - Mica có cát khai theo một hướng theo hình một mặt (001). Calcit có cát khai theo 3 hướng. Cát khai liên quan chặt chẽ với cấu trúc tinh thể. Theo quan niệm trước kia của Brave, mặt cát khai đi qua những mặt song song với nhau trong không gian và cách xa nhau nhất. Ví dụ: trong cấu trúc tinh thể cùng một loại ion, như graphit, thì cát khai song song với mặt mạng không gian có khoảng cách xa nhất (Hình 4.1).

Vulf G.B. dựa trên các đặc tính kết tinh hoá học đã chứng minh rằng, tính cát khai trong những tinh thể có mối liên kết ion được quyết định do đặc tính dị hướng của lực liên kết giữa các ion trái dấu.



Hình 4.2. Hướng cát khai trong tinh thể sphalerit

Ví dụ: Sphalerit ZnS. Trong cấu trúc của sphalerit những mặt mạng cách xa nhau nhất là những mặt mạng song song với mặt có ký hiệu (111). Trong thực tế, cắt khai của sphalerit lại song song với (110). Tuy rằng ở đây khoảng cách giữa các mặt mạng ngắn hơn. Giữa các mặt (111) có khoảng cách lớn, nhưng trong các mặt mạng chứa cùng một loại ion, hoặc Zn^{2+} hoặc S^{2-}, do đó giữa chúng có lực hút tĩnh điện. Các mặt mạng với ký hiệu (110) đều có chứa ion Zn^{2+} và S^{2-}, vì thế có sự trung hoà về điện tích, lực hút tĩnh điện yếu, cho nên, tuy khoảng cách ngắn nhưng cát khai vẫn hoàn toàn theo hướng (110) - hướng B.B.

Kim cương cũng có cấu trúc như sphalerit, nhưng kim cương được tạo nên từ một loại ion là C, do đó cát khai hoàn toàn theo (111) - Hướng A.A, phù hợp với luật Brave. Mỗi khoáng vật có mức độ cát khai khác nhau. Có thể phân ra các loại cát khai:

Cát khai rất hoàn toàn: Tinh thể có khả năng tách ra thành tấm mỏng với bề mặt nhẵn như gương - Các khoáng vật đặc trưng cho loại cát khai này là mica, thạch cao, clorit...

Cát khai hoàn toàn: Nếu tác động nhẹ (đập, gõ) lên tinh thể, tinh thể sẽ bị vỡ ra thành những mảnh có hình dạng bề ngoài giống hệt tinh thể ban đầu. Ví dụ như calcit, halit, galenit.

Cát khai trung bình: Trên bề mặt cát khai có chỗ bằng phẳng, có chỗ không bằng phẳng. Những chỗ không bằng phẳng là vết vỡ - đặc trưng cho loại cát khai này là feldspar, hornblend.

Cát khai không hoàn toàn: Rất khó phát hiện thấy cát khai, chỉ thấy vết vỡ không bằng phẳng. Ví dụ như apatit, casiterit, lưu huỳnh. Một số khoáng vật hoàn toàn không có cát khai, chỉ có vết vỡ vỏ sò: khoáng vật corindon, vàng, bạch kim, magnetit...

Trong tự nhiên, có nhiều khoáng vật với các hướng cát khai khác nhau. Ví dụ: Thạch cao có 3 hướng cát khai. Theo mặt (010) cát khai rất hoàn toàn, (111) - cát khai trung bình, (100) - cát khai không hoàn toàn.

Nhìn chung, khoáng vật không có cát khai, hoặc cát khai không hoàn toàn thì có vết vỡ:

- Vết vỡ bậc thang.
- Vết vỡ không bằng phẳng.
- Vết vỡ nham nhở.
- Vết vỡ vỏ sò.

Trên khoáng vật có thể quan sát thấy vết nứt rất giống cát khai, nhưng khác cát khai ở chỗ là vết nứt chỉ có ở từng điểm riêng. Vết nứt thường theo hướng trùng với mặt phẳng song tinh, mọc ghép epitaxi hoặc trùng với hướng phân bố các bao thể. Ở đây, bao thể có thể là sản phẩm của sự phân huỷ dung dịch rắn, hoặc bao thể theo đới phát triển của tinh thể. Ngoài ra vết nứt cũng có thể do tác dụng của áp suất định hướng.

Ví dụ: Vết nứt rất đặc trưng của corindon theo (0001) liên quan tới vi bao thể muscovit.

3. ĐỘ CỨNG

Độ cứng là khả năng chịu được (chống lại) lực tác dụng cơ học bên ngoài lên bề mặt tinh thể khoáng vật. Độ cứng là dấu hiệu quan trọng để xác định khoáng vật. Độ cứng phản ánh tính bền vững của mối liên kết hoá học giữa các nguyên tử và phụ thuộc vào dạng liên kết hoá học.

Các yếu tố phụ thuộc của độ cứng:

- *Kiểu liên kết hoá học*: Các khoáng vật có mối liên kết ion thường có độ cứng thấp và trung bình; Halit - NaCl đặc trưng cho mối liên kết ion có độ cứng 2. Các khoáng vật có mối liên kết cộng hoá trị thì rất cứng. Kim cương với mối liên kết cộng hoá trị có độ cứng 10. Các khoáng vật có mối liên kết hỗn hợp thì độ cứng giảm xuống. Còn các khoáng vật có mối liên kết hydro và mối liên kết phân tử thì độ cứng của chúng rất thấp.

- *Sự sắp xếp các nguyên tử trong cấu trúc*: Khoáng vật với sự sắp xếp chặt sít có độ cứng tương đối cao. Một số khoáng vật với cấu trúc phối trí, cấu trúc khung có độ cứng cao. Khoáng vật với cấu trúc lớp có độ cứng thấp.

Corindon - Al_2O_3, cấu trúc phối trí, có độ cứng 9.

Thạch anh - SiO_2, cấu trúc khung, có độ cứng 7.

Muscovit - $KAl_2[AlSi_3O_{10}] (OH, F)_2^-$, cấu trúc lớp, có độ cứng 2.

- *Hoá trị cation*: Các khoáng vật với cấu trúc tương tự, tỷ lệ hoá học tương tự nhưng có các cation với hoá trị khác nhau sẽ có độ cứng khác nhau. Độ cứng tăng khi hoá trị cation hoặc anion tăng.

Margarit $CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$ thuộc hệ thoi, có độ cứng 3,5 - 5,5.

Muscovit $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ thuộc hệ thoi, có độ cứng 2.

- *Thay thế đồng hình*: Độ cứng phụ thuộc vào sự thay thế đồng hình.

Trong dãy đồng hình độ cứng của khoáng vật thay đổi phụ thuộc vào thành phần, mối liên kết hoá học, hoá trị, kích thước, mật độ sắp xếp và phối trí của các ion. Khi kích thước ion giảm, dẫn tới tăng mật độ, tăng số phối trí, nên độ cứng sẽ tăng. Ngoài ra, những sai hỏng điểm (sự có mặt các nút trống, các vi tạp chất, biến dạng...) cũng ảnh hưởng lớn tới vi độ cứng.

***Bảng 4.1.* Thang độ cứng Mohs và giá trị độ cứng H (KG/MM²)**

(Theo Khơrusev M. M., Becovic E. X.)

Khoáng vật		H_o	H (KG/MM²)
Talc	$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	1	2,4
Thạch cao	$Ca[SO_4]2H_2O$	2	36
Calcit	$Ca[CO_3]$	3	109
Fluorit	CaF_2	4	189
Apatit	$Ca_5[PO_4]_3(F, Cl)$	5	536
Orthoclas	$K[AlSi_3O_8]$	6	795
Thạch anh	SiO_2	7	1120
Topaz	$Al_2[SiO_4](F, OH)_2$	8	1427
Corindon	AL_2O_3	9	2060
Kim cương	C	10	10060

Có nhiều phương pháp xác định độ cứng. Trong thực tập khoáng vật thường sử dụng thang độ cứng Mohs. Độ cứng của khoáng vật được xác định bằng cách rạch khoáng vật này bằng khoáng vật kia.

Ví dụ: Apatit có độ cứng 5 rạch được khoáng vật nghiên cứu, nhưng fluorit có độ cứng 4 không rạch được nó, do đó khoáng vật nghi ên cứu có độ cứng khoảng 4,5.

Những khoáng vật chuẩn của thang độ cứng có thể thay bằng lưỡi dao thép với độ cứng 5,5 - 6, dũa có độ cứng 7, thuỷ tinh có độ cứng 5, móng tay có độ cứng 2.

Cần chú ý tới tính tương đối của thang độ cứng Mohs. Nếu khoáng vật talc có độ cứng 1, thạch cao có độ cứng 2, điều đó không có nghĩa là thạch cao có độ cứng gấp 2 lần độ cứng của talc. Do đó để xác định chính xác độ cứng của khoáng vật trong thang độ cứng, phải dùng phương pháp vi độ cứng. Vi độ cứng được xác định trên mặt mài nhẵn của khoáng vật bằng cách tạo vết hằn lên bề mặt tinh thể khoáng vật do tác dụng một tải trọng P (KG) nhờ mũi kim cương hình tháp có tiết diện vuông. Kích

thước vết hằn nhỏ, đối với khoáng vật có độ cứng cao; kích thước vết hằn lớn, nếu khoáng vật có độ cứng thấp. Đường kính (d) của vết hằn đo bằng mm. Nhờ có thước đo trên ống kính hiển vi có thể xác định được giá trị d. Vi độ cứng của khoáng vật được tính theo công thức:

$$H = 2\sin\frac{\alpha}{2}\frac{P}{d^2} \quad \text{hoặc} \quad H = 0{,}7\frac{P}{d^2}, \quad \alpha = 136^o$$

P- tải trọng (KG)

d- đường chéo vết hằn (mm)

Đơn vị đo vi độ cứng là KG/MM^2.

Khi xác định vi độ cứng cần chú ý: Đối với một số khoáng vật, đặc biệt đối với khoáng vật với cấu trúc mạch dải, cấu trúc lớp có độ cứng dị hướng, cần phải đo trên các mặt tinh thể khác nhau.

Ví dụ: Disten $Al_2[SiO_4]O$. Theo hướng kéo dài của tinh thể hoặc theo mặt cát khai (001) độ cứng là 4,5 - Theo tiết diện ngang (010) độ cứng là 6.

Thậm chí đối với khoáng vật hệ lập phương, các mặt khác nhau của cùng một khoáng vật cũng có độ cứng khác nhau. Hiện tượng đó liên quan tới mật độ mạng khác nhau.

Kim cương - C, có độ cứng khác nhau theo các mặt tinh thể khác nhau: Mặt tinh thể của hình 8 mặt {111} có mật độ mạng cao, nên có độ cứng cao nhất. Mặt mạng hình 12 mặt thoi {110} có mật độ nhỏ - trung bình, nên có độ cứng trung bình. Mặt mạng của hình lập phương {100} có mạt độ rất nhỏ nên độ cứng nhỏ nhất.

Cấu trúc không đồng nhất của khoáng vật cũng ảnh hưởng tới độ cứng.

Trong khoáng vật scheelit có tới 1% MoO_3. Chính sự có mặt của MoO_3 ảnh hưởng đến độ cứng của scheelit. Ở phần giữa tinh thể, giàu MoO_3, độ cứng scheelit là 180 KG/MM^2. Bên rìa tinh thể hầu như không có MoO_3, độ cứng của scheelit cao, tới 600 KG/MM^2.

Magnetit chứa spinel (sản phẩm phá huỷ dung dịch rắn) có độ cứng tăng cao hơn. Các khoáng vật có dạng tập hợp đất, dạng tóc thì độ cứng thực của chúng thấp so với độ cứng lý thuyết.

Khi nghiên cứu độ cứng của khoáng vật, đối với một số khoáng vật, sẽ quan sát thấy một số tính chất cơ học khác như tính đàn hồi, tính giòn, tính dẻo.

Tính đàn hồi: Những khoáng vật có khả năng khôi phục lại kích thước và hình dạng ban đầu khi ngừng sự căng, kéo, thì có tính đàn hồi. Tính đàn hồi liên quan đến độ bền vững và các dạng liên kết giữa các nguyên tử. Tính đàn hồi giảm khi nhiệt độ tăng. Những khoáng vật có tính đàn hồi cao như mica.

Trong trường hợp vượt quá giới hạn của biến dạng đàn hồi, sẽ xuất hiện tính giòn, tính dẻo.

Tính giòn: Tính giòn là khả năng của khoáng vật dễ bị vỡ vụn khi có tác động chớp nhoáng của lực bên ngoài. Khi đập búa vào khoáng vật, hoặc lấy mũi dao nhọn, kim nhọn rạch lên bề mặt khoáng vật sẽ thấy xuất hiện các bột khoáng vật. Quặng đồng xám là khoáng vật có tính giòn đặc trưng. Có một số khoáng vật khi bị rạch lên bề mặt sẽ xuất hiện một rãnh sáng, không có bột hai bên rìa. Tính chất này có ở nhiều khoáng vật kim loại. Những khoáng vật này khi chịu lực tác dụng sẽ thay đổi hình dạng và bị dàn mỏng, đặc tính đó gọi là tính rèn hoặc tính dát mỏng. Chalcosin CuS_2 là khoáng vật có tính dát mỏng điển hình.

Tính dẻo: Tính dẻo xuất hiện khi có sự trượt giữa các phần của một cá thể khoáng vật theo mặt mạng có mối liên kết kém bền vững nhất. Mặc dù có sự biến dạng về hình học, nhưng tính đồng nhất bên trong của tinh thể vẫn được bảo tồn. Nhiệt độ tăng tạo điều kiện cho tính dẻo xuất hiện. Ngược lại, những tạp chất và bao thể cơ học cản trở tính dẻo.

Biến dạng dẻo dịch chuyển thường trùng với sự hình thành song tinh cơ học. Dịch chuyển theo mặt song tinh dẫn tới định hướng có quy luật các phần riêng lẻ của khoáng vật. Sự hình thành song tinh cơ học đặc trưng cho khoáng vật đá biến chất. Ví dụ, song tinh của calcit trong đá hoa. Một số khoáng vật do biến dạng có thể có dạng bất kỳ, không có sự phá huỷ tính toàn vẹn và bảo tồn nó sau khi thôi tác dụng. Nếu tinh thể bị uốn cong thì trong tinh thể sẽ xuất hiện các vùng với nồng độ cao các lệch biên hoặc xuất hiện dải uốn cong giống như dải song tinh đa hợp cơ học. Những dải uốn cong này thường gặp ở khoáng vật disten, spodumen, clorit, muscovit, molybdenit, crysotil - asbest...

Nhìn chung, tính giòn, tính dẻo của khoáng vật xuất hiện khi có một lực tác động lên bề mặt tinh thể khoáng vật. Những tải trọng làm xuất hiện khe nứt đầu tiên trên bề mặt tinh thể khoáng vật gọi là "số độ giòn" hoặc "số độ dẻo".

Bảng 4.2. **Thang độ giòn, dẻo của khoáng vật**

(Theo Khơruxev M.M.)

Bậc	Độ giòn, dẻo	Tải trọng tối thiểu làm xuất hiện vết nứt (g)	Khoáng vật
I	Rất giòn	Tất cả các loại tải trọng	Pyrit, Thạch cao
II	Giòn	≥ 20	Pentlandit, Tetrahedrit
III	Tính dẻo yếu	≥ 50	Thạch anh, pyrotin
IV	Dẻo	≥ 100	Magnetit
V	Rất dẻo	> 100 không có vết nứt xuất hiện	Đồng (Cu), halit

4. ĐỘ TRONG SUỐT

Độ trong suốt và tính chất quang học phụ thuộc vào tốc độ ánh sáng truyền qua khoáng vật trong suốt và được mô tả trên cơ sở những khái niệm về bản chất điện từ của ánh sáng. Một vật trong suốt là vật để ánh sáng truyền qua. Tuy rằng, thực tế không có vật nào hoàn toàn không trong suốt, nhưng cũng có những khoáng vật, nhất là kim loại, ngay cả khi chúng ở dạng tấm mỏng, các tia sáng truyền qua ít đến nỗi có thể coi chúng hoàn toàn không trong suốt. Mặt khác, cũng không có chất nào hoàn toàn trong suốt, nghĩa là không hấp thụ một tia sáng nào khi chúng truyền qua. Một trong những môi trường trong suốt nhất là nước nguyên chất. Nhưng khi nước ở những lớp dày cũng có màu xanh, tức là nó đã bị hấp thụ một phần tia đỏ của quang phổ.

Khi ánh sáng đi vào khoáng vật, một phần bị hấp thụ, do đó cường độ I của ánh sáng từ môi trường ra sẽ yếu hơn cường độ I_0 của ánh sáng tới. Tỷ số $a = \frac{I}{I_0}$ bao giờ cũng là phân số.

a - Hệ số trong suốt của môi trường. Nó phụ thuộc vào bản chất hoá học của môi trường và độ dài bước sóng, a càng gần tới 1 thì khoáng vật càng trong suốt. Phân loại một số khoáng vật theo độ trong suốt.

Trong suốt: pha lê tự nhiên, spar Băng đảo, topaz...

Nửa trong suốt: emerald, sphalerit, cinabar...

Không trong suốt: pyrit, magnetit, graphit...

Nhiều tinh thể ở dạng tấm lớn hầu như không trong suốt, nhưng khi tách thành tấm mỏng như muscovit, hoặc khi vỡ thành mảnh nhỏ, mỏng thì trong suốt như rutil, tourmalin, biotit thì nửa trong suốt.

5. MÀU CỦA KHOÁNG VẬT

Màu khoáng vật là tính chất quang phổ của khoáng vật. Đó là sự xuất hiện bên ngoài của những quá trình tác dụng tương hỗ phức tạp của lượng tử ánh sáng với các điện tử của vòng điện tử ngoài. Những quá trình này trùng với sự hấp thụ, phản xạ, hoặc phát xạ, nếu xảy ra sự dịch chuyển điện tử từ trạng thái cơ sở vào trạng thái kích thích và ngược lại, phụ thuộc vào định luật cơ học lượng tử. Không thể quan sát trực tiếp tính chất quang phổ của khoáng vật mà chỉ thấy một phần quá trình hấp thụ, phản xạ và phát xạ.

Màu khoáng vật là dấu hiệu bên ngoài rất rõ của khoáng vật. Khoáng vật được phân biệt với nhau bằng những dấu hiệu đặc biệt về màu sắc. Nhiều khoáng vật có

màu cố định rất đặc trưng. Theo màu cố định đó có thể xác định chính xác khoáng vật: cinabar có màu đỏ, pyrit có màu vàng rơm, malachit màu xanh lục tươi, lazurit có màu xanh lam. Nhưng ngược lại, một số khoáng vật có nhiều màu: Tourmalin, beryl, granat, fluorit, calcit...

Tourmalin có màu đen, hồng, xanh lá cây, xanh lam, nâu hoặc đôi khi không màu.

Trong nhiều trường hợp khoáng vật có một màu và đồng nhất. Nhưng khá nhiều khoáng vật có màu khác nhau theo từng điểm hoặc đới của tinh thể. Như tinh thể tourmalin, một đầu tinh thể có màu đen, đầu kia có màu xanh, đoạn giữa tinh thể có màu hồng hoặc không màu. Trường hợp thay đổi màu như thế còn gặp ở thạch anh, fluorit, calcit, granat, topaz...

Cường độ xuất hiện màu phụ thuộc vào trạng thái tập hợp và đặc trưng bề mặt khoáng vật. Trên tinh thể lớn và tập hợp hạt thô màu của nhiều khoáng vật thường sẫm hơn so với khoáng vật ở dạng tập hợp hạt nhỏ, mịn và phân tán. Ví dụ: bên ngoài hematit có màu xám đen, nhưng tập hợp hạt mịn có màu đỏ rượu vang. Aegirin có màu đen, nhưng tập hợp hình kim mảnh có màu xanh lục sáng. Mặt khác, pyrit có màu vàng, nhưng ở dạng bột pyrit có màu đen.

Những tinh thể khoáng vật trong suốt thường có màu nhạt, không màu. Trong các tập hợp phân tán, dạng bột, dạng đất, dạng hạt nhỏ hoặc các tinh thể chứa nhiều bao thể thì các khoáng vật tối màu thường trở nên sáng màu hơn.

Màu khoáng vật có bản chất khác nhau. Năm 1824, Severgin V. chia màu ra làm 3 loại:

- Màu của bản thân khoáng vật.
- Màu khoáng vật phụ thuộc vào tạp chất bên ngoài.
- Màu ngẫu nhiên.

Trong công trình "Màu khoáng vật", Ferxman đã phân ra các loại màu:

Màu tự sắc: Màu được gây nên bởi các nguyên tố có trong thành phần khoáng vật, do cấu trúc hoặc do sự có mặt các nguyên tố tạp chất, hoặc do khuyết tật.

Trong nhiều trường hợp, tinh thể khoáng vật luôn luôn có màu. Magnetit – Fe_3O_4 có màu đen. Pyrit - FeS_2 có màu vàng rơm. Cinabar - HgS có màu đỏ son. Nguyên nhân gây màu:

Màu sắc là do một số nguyên tố mang màu có trong thành phần khoáng vật như nguyên tố họ sắt Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni... Ngoài ra còn có W, Mo, U, Cu, TR. Trong đó Fe^{2+} và Fe^{3+} đóng vai trò quan trọng; Sau đó đến Ti, Mn, Cr. Ít khoáng vật có màu liên quan với sự có mặt của Ni, Cu, V, Co.

Fe^{3+} gây màu đỏ nâu. Fe^{2+} gây màu xanh lục, Fe^{3+} cùng với Fe^{2+} gây màu rất rõ. Có hai trường hợp: Cùng có mặt Fe^{3+} và Fe^{2+} màu sẽ chuyển từ nâu sang xanh; hoặc làm xuất hiện màu khác như màu xanh nước biển. Ví dụ: Vivianit $Fe_3^{2+}[PO_4]_2$. $8H_2O$ có màu xanh nước biển do một phần Fe^{2+} chuyển sang Fe^{3+} trong quá trình oxi hoá.

Cr^{3+} gây màu khác nhau trong các khoáng vật khác nhau: gây màu đỏ đối với khoáng vật pyrop, ruby, màu thiên lý đối với khoáng vật emerald, fuchsit, màu tím đối với khoáng vật Rhodochrom.

Ti^{3+} gây màu tím. Ti^{4+} (nếu có thêm OH^- và Fe) gây màu nâu, nâu đỏ.

Mn^{3+} gây màu đỏ.

Ni^{2+} có số phối trí 6, gây màu xanh lục, vàng.

Cu^+ gây màu xanh lục, xanh nước biển, màu càng mạnh khi có nước kết tinh.

Co^{2+} có số phối trí 6 gây màu đỏ, Co^{2+} có số phối trí 4 gây màu xanh lam.

- Màu khoáng vật do sự trung hoà điện tích một số ion, làm thay đổi kiến trúc đồng nhất của tinh thể. NaCl đôi khi có màu xanh da trời do một phần ion của hợp chất bị trung hoà; $Na^+ + e = Na$. Cũng có thể làm cho muối mỏ trong suốt có màu xanh bằng cách cho hơi kim loại Na vào muối mỏ, hoặc chiếu tia âm cực (mang e tới).

- Sự có mặt của một số ion hoặc một nhóm ion trong những khoang trống của cấu trúc cũng gây nên màu khoáng vật. Đó là các anion $[CO_3]^{2-}$, S_2^{2-}, $[SO_4]^{2-}$,$[MoO_4]^{2-}$.... Lazurit $Na_6Ca[AlSiO_4]_6(SO_4, Cl, S)$ có màu xanh nước biển hoặc sodalit $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$ có màu xanh da trời do sự có mặt của các anion nêu trên trong các khoang trống.

Màu ngoại sắc: Màu ngoại sắc phụ thuộc vào những tạp chất cơ học bên ngoài. Những tạp chất này gây nên màu của khoáng vật. Ngoài ra, màu còn do bọt khí.

Ví dụ: Thạch anh có nhiều màu khác nhau:

Pras có màu xanh nhạt do các bao thể actinolit, clorit gây nên.

Aventurin có màu đỏ nâu do goetit, hematit, mica.

Ngoài ra thạch anh còn có màu tím, màu hồng, ám khói, đen, trắng sữa...

Calcit cũng có nhiều màu khác nhau như đỏ, nâu, đen, hồng... do có tạp chất cơ học. Nhiều khi chỉ cần lẫn một lượng rất ít, không đáng kể cũng đủ gây màu rất mạnh, vì màu không phải chỉ do số lượng mà còn do độ phân tán của vật chất.

Màu giả sắc: Trên một số khoáng vật trong suốt đôi khi quan sát thấy màu giống như màu cầu vồng. Đó là do sự giao thoa giữa ánh sáng tới và ánh sáng phản xạ trên mặt cát khai, có khi trên mặt của bao thể.

Các khoáng vật opal, labradorit, andesin có màu giả sắc, màu xanh ánh trăng. Màu giả sắc còn do hiện tượng oxi hoá như chalcopyrit có màu vàng sẫm, bornit có màu xanh tím sặc sỡ.

Bảng 4.3. **Phân loại màu**

1	Tím	Thạch anh	SiO_2
2	Xanh lam	Azurit	$Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$
3	Lục	Malachit	$Cu_2[CO_3](OH)_2$
4	Vàng	Auripigment	As_2S_3
5	Da cam	Crocoit	$Pb[CrO_4]$
6	Đỏ	Cinabar	HgS
7	Nâu	Limonit	$HFeO_2.nH_2O$
8	Trắng thiếc	Arsenopyrit	$FeAsS$
9	Xám chì	Molybdenit	MoS_2
10	Xám thép	Tetrahedrit	$Cu_6^+Cu_6^{2+}[SbS_3]_4S$
11	Đen sắt	Magnetit	Fe_3O_4
12	Xanh xám	Covelin	CuS
13	Đồng đỏ	Đồng tự sinh	Cu
14	Vàng thau	Chalcopyrit	$CuFeS_2$
15	Vàng tráng kim	Vàng	Au

Trong thực tế hàng ngày muốn xác định màu của khoáng vật, thường so sánh màu của khoáng vật với màu sắc của các vật thông dụng: trắng sữa, vàng đồng, vàng thau, đỏ son, lục emerald, lục thiên lý, nâu chocolat, xám chì... Tuy tất cả các cách gọi đó chỉ chính xác một cách tương đối, nhưng các tài liệu khoáng vật học trên khắp thế giới đều dùng.

Liên quan với màu khoáng vật là màu vết vạch.

Màu vết vạch: Màu vết vạch tức là màu của khoáng vật ở dạng bột. Những khoáng vật có độ cứng không cao lắm (<5,5 hoặc <6) thường để lại trên miếng sứ không tráng men một vệt có màu, đôi khi khác với màu khoáng vật ở dạng tinh thể. Màu vết vạch là đặc tính của mỗi khoáng vật. So với màu khoáng vật, màu vết vạch tương đối ổn định, do đó nó là dấu hiệu tốt để nhận biết khoáng vật, đặc biệt đối với khoáng vật nửa trong suốt và không trong suốt. Các khoáng vật trong suốt không có màu vết vạch. Các khoáng vật có màu tự sắc thường có màu vết vạch, như pyrit có màu vết vạch đen, chalcopyrit có màu vết vạch xanh lục sẫm. Khoáng vật với màu giả sắc thường cho vết vạch màu trắng. Các khoáng vật có màu ngoại sắc cho vết vạch có màu phụ thuộc vào nguyên tố hỗn hợp trong thành phần của chúng. Những khoáng vật có ánh kim thường cho vết vạch màu đen với những ánh khác nhau. Đối với một số khoáng vật, có thể dựa vào vết vạch để xác định thành phần hoá học vì màu vết vạch thay đổi phụ thuộc vào thành phần của khoáng vật.

Sphalerit ZnS - có màu vết vạch vàng tươi hoặc không màu.

Sphalerit (Zn, Fe)S có màu nâu đến đen.

Nhóm Wolframit:

Huebnerit $Mn[WO_4]$ có màu vết vạch nâu vàng.

Wolframit $(Mn, Fe)[WO_4]$ có màu vết vạch nâu sẫm.

Ferberit $Fe[WO_4]$ có màu vết vạch nâu sẫm đến đen.

Trong nhiều trường hợp, màu vết vạch trùng với màu của khoáng vật: cinabar, malachit, magnetit, azurit... Nhưng nhiều khoáng vật có màu vết vạch và màu khoáng vật khác nhau:

Khoáng vật	Màu khoáng vật	Màu vết vạch
Hematit	Xám thép, đen	Đỏ thẫm
Pyrit	Vàng rơm	Đen
Sphalerit	Vàng, nâu	Không màu, vàng nhạt.

Ý nghĩa của việc nghiên cứu màu khoáng vật

- Màu là một trong những dấu hiệu quan trọng để xác định khoáng vật.

- Màu có ý nghĩa về nguồn gốc sinh thành khoáng vật: giữa màu sắc và lịch sử hình thành khoáng vật có mối liên quan chặt chẽ: khoáng vật thành tạo ở dưới sâu, nhiệt độ cao thường có mầu sẫm và đồng nhất. Trong khi đó, các khoáng vật thành tạo trên mặt đất và từ dung dịch thường sáng màu (trắng, trong suốt...). Trong quá trình phân dị magma, phần lớn khoáng vật quặng màu đen được kết tinh trước, sau đó đến khoáng vật tạo đá có màu, cuối cùng là khoáng vật không màu. Tuy nhiên, tuỳ thuộc vào môi trường magma và điều kện hoá lý có những khoáng vật quặng sẫm màu, kết tinh sau khoáng vật fenic. Màu còn giúp cho việc xác định nguồn gốc khoáng vật.

- Màu khoáng vật giúp cho việc tìm kiếm khoáng vật, mỏ khoáng. Trong ngành thăm dò mỏ khoáng bằng ảnh máy bay thì màu của khoáng vật cũng là yếu tố quan trọng.

Ở Canada, người ta phát hiện những mạch quặng nguyên tố hiếm bằng ảnh máy bay nhờ có màu đỏ sẫm của quặng.

Phương pháp nghiên cứu màu khoáng vật: Ánh sáng trắng chiếu vào khoáng vật bị khoáng vật hấp thụ ít nhiều. Có 2 trường hợp:

- Các tia sáng của các bước sóng bị hấp thụ như nhau, trong trường hợp này khoáng vật sẽ có màu trắng hoặc đen.

- Chỉ một số tia sáng bị hấp thụ thì các khoáng vật sẽ có màu khác nhau.

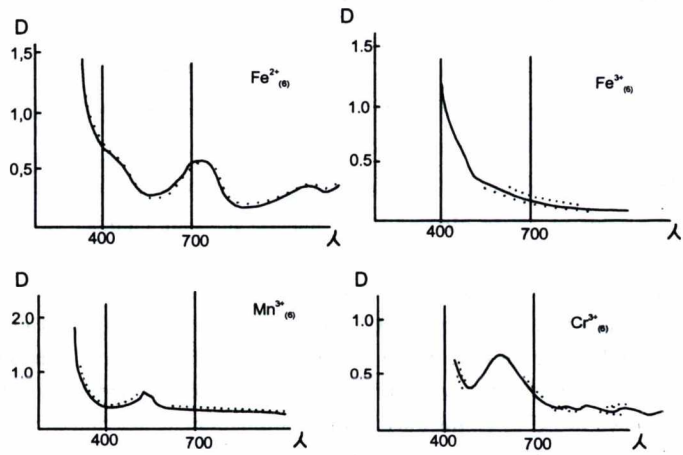
Ngày nay, màu khoáng vật được nghiên cứu bằng phương pháp chính xác - bằng cách dựng đường cong nguyên tử hấp thụ. Trước hết cần xác định hệ số trong suốt $a = \frac{I}{I_0}$ hoặc $I = I_0 . 10^{-Kd}$. $D = 10^{-Kd}$ - Mật độ quang học

Ở đây : I_0 - Cường độ ánh sáng tới.

I - Cường độ ánh sáng qua tinh thể.

d - Bề dày.

κ - Hệ số tắt.



Hình 4.3. **Đường cong phổ hấp thụ màu đối với nguyên tố gây màu**

(Theo Lazarenko E.K., 1963)

Có thể đo đường cong quang phổ hấp thụ. Đối với tinh thể một trục, đo theo Ng và Np. Đối với tinh thể 2 trục đo theo Ng, Nm và Np. Đường cong này còn cho biết bản chất của màu, giúp cho việc xác định hoá trị của nguyên tố gây màu, số phối trí của chúng và đối với một số nguyên tố gây màu có thể xác định được nồng độ của chúng.

6. ÁNH CỦA KHOÁNG VẬT

Ánh của khoáng vật được tạo nên do sự phản xạ ánh sáng từ bề mặt của tinh thể khoáng vật. Ánh được xác định bằng tỉ số:

$R = \frac{I_1}{I_0}.100$ trong đó I_0 - Cường độ của ánh sáng tới.

I_1 - Cường độ của ánh sáng phản xạ.

R - Hệ số phản xạ (%).

Ánh là một dấu hiệu quan trọng để xác định khoáng vật. Đối với một số khoáng vật (đá quý) ánh sẽ cho biết giá trị của khoáng vật đó. Một chùm tia sáng chiếu vào khoáng vật, một phần chùm tia sáng phản xạ lại từ bề mặt khoáng vật, một phần chùm tia sáng khúc xạ và bị hấp thụ bởi khoáng vật. Chính chùm tia sáng phản xạ này làm cho khoáng vật có ánh. Ánh càng mạnh nếu tốc độ truyền ánh sáng vào môi trường (khoáng vật) càng thay đổi, nghĩa là chiết suất của vật càng lớn. Ánh hầu như không phụ thuộc vào màu của khoáng vật. Trong đa số trường hợp, nếu đã biết chiết suất của khoáng vật, có thể tính được hệ số phản xạ theo công thức của Frenen:

$$R = \frac{(N-1)^2}{(N+1)^2} \quad (1)$$

N – Chiết suất trung bình của khoáng vật so với không khí.

Khi xác định hệ số phản xạ của những khoáng vật không trong suốt, ngoài chiết suất ra còn phải tính cả hệ số hấp thụ K của môi trường. Do đó hệ số phản xạ được tính như sau:

$$R = \frac{(N-1)^2 + N^2K^2}{(N+1)^2 + N^2K^2} \quad (2)$$

Như thế, đối với những khoáng vật không trong suốt hệ số phản xạ trong thực tế sẽ cao hơn trong công thức của Frenen.

Hệ số phản xạ phụ thuộc vào chiết suất, có nghĩa là phụ thuộc vào một loạt các yếu tố như thành phần hoá học của các khoáng vật, sự khúc xạ của các ion, cấu trúc tinh thể, tỷ trọng của khoáng vật...

Ví dụ: Corindon có tỷ trọng 4,0, tương ứng với chiết suất 1,76. Hematit có tỷ trọng 5,2 tương ứng với chiết suất 3,0.

Bán kính ion cũng ảnh hưởng tới hệ số phản xạ vì tăng bán kính ion sẽ làm giảm tỷ trọng, dẫn đến giảm chiết suất.

	Albit $Na[AlSi_3O_8]$	Orthoclas $K[AlSi_3O_8]$
Bán kính ion (Å)	0,98	1,33
Tỷ trọng	2,6	2,5
Chiết suất Nm	1,531	1,522

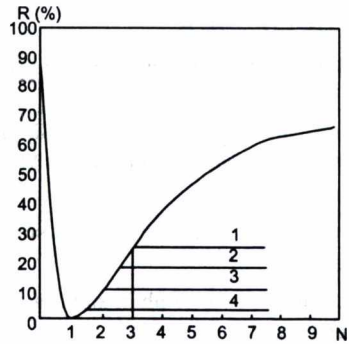
Nếu nguyên tố hoá trị cao thay thế nguyên tố hoá trị thấp trong khoáng vật (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}...) sẽ làm tăng chiết suất dẫn đến sự tăng hệ số phản xạ. Ngoài ra ánh của khoáng vật còn phụ thuộc vào bề mặt của chúng.

Bảng 4.4. **Phân loại ánh của khoáng vật**

Ánh	N	R(%)	Khoáng vật	N	R(%)
Thuỷ tinh	1,4 - 1,9	4 - 10	Fluorit	1,434	3,1
			Thạch anh	1,544	4,5
			Corindon	1,768	7,5
			Granat	1,763 - 1,895	7,6 - 9,5
Kim cương	1,9 - 2,6	10 - 19	Zircon	1,95	10,2
			Casiterit	2,00	11,1
			Sphalerit	2,37	16,5
			Kim cương	2,419	17,2
Nửa kim loại	2,6 - 3,0	19 - 25	Cinabar	2,85	29,1
			Hematit	3,00	25,0
Kim loại	> 3,0	> 25	Antimonit	4,046	36,0
			Molybdenit	4,70	42,0

Dựa vào hệ số phản xạ và chiết suất có thể phân loại ánh như sau: ánh thuỷ tinh - ánh kim cương - ánh nửa kim loại - ánh kim loại.

Liên quan chặt chẽ với ánh của khoáng vật là độ trong suốt. Khoáng vật có chiết suất trung bình, ánh thuỷ tinh chiếm tới 70% tổng số khoáng vật. Có thể biểu diễn sự phụ thuộc giữa hệ số phản xạ và chiết suất.



Hình 4.4. **Sự phụ thuộc giữa hệ số phản xạ và chiết suất (Theo Bechechin A.G.,1961)**

1- Ánh kim loại 3- Ánh kim cương

2- Ánh nửa kim loại 4- Ánh thuỷ tinh

Trên đồ thị có điểm cực tiểu bằng 1, khi N = 1 (chiết suất của không khí). Bên trái của cực tiểu, N < 1, đặc trưng cho các nguyên tố tự sinh Ag (N = 0,18), Au (N = 0,36), Cu (N = 0.64). Phần lớn khoáng vật có N > 1, do đó hệ số phản xạ R của khoáng vật được thể hiện chủ yếu ở nhánh bên phải của cực tiểu.

7. TÍNH PHÁT QUANG

Phát quang là tính chất của những khoáng vật phát sáng dưới tác dụng của nung nóng, tia tử ngoại, tia phóng xạ, tia âm cực, tia Rơngen. Phát quang chia làm hai loại:

- Huỳnh quang là hiện tượng phát sáng của khoáng vật, chỉ xuất hiện khi có tác động bên ngoài. Khi thôi tác động thì hiện tượng phát quang cũng kết thúc.

- Lân quang là sự phát sáng của khoáng vật vẫn tiếp tục xảy ra khi thôi tác động từ bên ngoài. Hiện tượng lân quang là do một vài chất có khả năng hấp thụ năng lượng ánh sáng và sau đó phát ra dần dần.

Những khoáng vật khác nhau có khả năng phát quang khác nhau và cho màu khác nhau. Rất nhiều trường hợp, cùng một loại khoáng vật nhưng ở các mỏ khác nhau thì cường độ và màu phát quang khác nhau. Nguyên nhân của tính phát quang:

+ Trong mạng tinh thể có một loạt các nguyên tố khác gọi là cấu tử thừa Mn, Cr, Ag, Cd, S, Cu, $[UO_2]^{2+}$, hay những nhóm nguyên tố gây phát quang mặc dù hàm lượng của chúng rất nhỏ.

+ Trong thành phần khoáng vật có những nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có khả năng kích thích sự phát quang - $[UO_2]^{2+}$, $[WO_4]^{2-}$, $[M_0O_4]^{2-}$...

Fluorit - CaF_2 phát quang do trong thành phần có Mn và TR.

Corindon - Al_2O_3 phát quang do Cr và V.

Willemit - $Zn_2[SiO_4]$ phát quang do Mn.

Calcit - $CaCO_3$ phát quang do Mn.

Một số nguyên tố trong khoáng vật này thì gây nên hiện tượng phát quang, nhưng trong khoáng vật khác lại làm cho khoáng vật không phát quang. Cr gây phát quang trong corindon, Mn gây phát quang trong calcit, fluorit, nhưng lại cản tính phát quang trong Wolframit. Trong khoáng vật học người ta thường chú ý đến hiện tượng phát quang khoáng vật dưới ảnh hưởng của tia âm cực, tia tử ngoại, tia Rơngen...

Thang màu phát quang

1	Trắng	Calcit	$Ca[CO_3]$
2	Đỏ	Kyanit	$Al_2[SiO_4]O$
3	Vàng da cam	Calcit	$Ca[CO_3]$
4	Vàng	Zircon	$Zr[SiO_4]$
5	Xanh lá cây	Willemit	$Zn_2[SiO_4]$
6	Xanh lam	Datolit	$Ca_2B_2[SiO_4]_2(OH)_2$
7	Tím	Fluorit	CaF_2

8. TÍNH CHẤT ĐIỆN

Tính dẫn điện: Để xác định tính dẫn điện của khoáng vật, dùng đơn vị đo điện trở, ký hiệu là ρ, hoặc đơn vị đo tính dẫn điện $\sigma = \frac{1}{\rho}$. Đây là một trong những đặc trưng vật lý cơ bản của khoáng vật; đồng thời tính dẫn điện phản ánh bản chất của khoáng vật, dạng liên kết hoá học, tất cả những đặc điểm về thành phần hoá học, cấu trúc, sự biến dạng... có nghĩa là liên quan với cấu tạo điện tử của chúng. Phụ thuộc vào đại lượng dẫn điện và kiểu cấu tạo điện tử, các khoáng vật được phân chia ra:

Chất dẫn điện : $\rho = 10^{-6} - 10^{2}$ OM

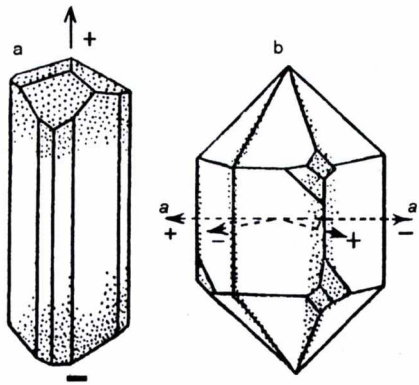
Chất bán dẫn : $\rho = 10^{3} - 10^{10}$ OM

Chất cách điện : $\rho = 10^{10} - 10^{17}$ OM

Những khoáng vật dẫn điện là những khoáng vật của kim loại tự sinh với mối liên kết kim loại.

Tính dẫn điện của kim loại giảm khi nhiệt độ tăng. Trong chất bán dẫn, tính dẫn điện phụ thuộc đặc biệt vào hàm lượng tạp chất, cấu trúc khuyết tật và tăng cao khi nhiệt độ tăng.

Để xác định kiểu dẫn điện trong khoáng vật bán dẫn, sulfua và oxit, thường sử dụng phương pháp nhiệt: một phần hoặc một đầu khoáng vật được nung nóng đến nhiệt độ nhất định, còn nhiệt độ đầu kia vẫn giữ nguyên, kết quả sẽ làm xuất hiện hiệu điện thế giữa hai đầu khoáng vật mang dấu dương hoặc âm.



Hình 4.5. **Sự xuất hiện tính áp điện và hoả điện trong tinh thể có hướng phân cực** (Theo Bulac A.G.,1989)
a- Tourmalin hỏa điện; b- Thạch anh áp điện

Tính hoả điện: Tính hoả điện xuất hiện khi có những điện tích trái dấu ở hai đầu của tinh thể dưới tác dụng nung nóng. Tourmalin là khoáng vật điển hình có tính chất hoả điện. Những khoáng vật được tổng hợp nhân tạo có tính hoả điện được ứng dụng trong pin mặt trời.

Tính áp điện: Tính áp điện xuất hiện trong tinh thể khi có lực tác dụng cơ học dọc theo hoặc vuông góc với một trong những trục đối xứng phân cực. Khi nén trên những mặt tinh thể đối nhau, sẽ làm xuất hiện các điện tích trái dấu, ngược lại khi kéo căng thì dấu điện tích cũng thay đổi ngược lại. Khoáng vật có tính chất đặc trưng này là thạch anh. Khi cho dòng điện xoay chiều truyền vào tinh thể áp điện thì nó sẽ bị co giãn phụ thuộc vào tần số. Những tinh thể áp điện được sử dụng như bộ tạo dao động siêu âm, để làm ổn định sóng siêu âm và sóng điện từ...

Các khoáng vật thạch anh, fale, morion không có song tinh Dophin, Brazin là những tinh thể áp điện. Tính chất áp điện còn phát hiện thấy ở tourmalin, calamin, boracit...

9. TÍNH CHẤT TỪ

Tính chất từ của khoáng vật xuất hiện khi nó được đưa vào một từ trường. Chỉ một số ít khoáng vật có từ tính cao. Cảm ứng từ được tạo nên bởi từ trường thay đổi khi có mặt khoáng vật. Dựa vào độ từ cảm, sự nhiễm từ của khoáng vật và sự thay đổi trong từ trường của các điện thế khác nhau khi nung nóng hoặc làm lạnh có thể phân loại như sau:

Từ tính mạnh với độ từ cảm $\chi = 3000$: Khoáng vật Fe, Fe - Pt, magnetit, pyrotin.

Loại sắt từ với $\chi = 3000 - 300$: Valerit - $CuFe_4S_7$, cubanit - $CuFe_2S_3$.

Loại thuận từ:

- Từ tính trung bình với χ = 300 - 50: Hematit, ilmenit, cromit, Fe-wolframit, Fe - pyroxen, Fe-amphibol, biotit, siderit...

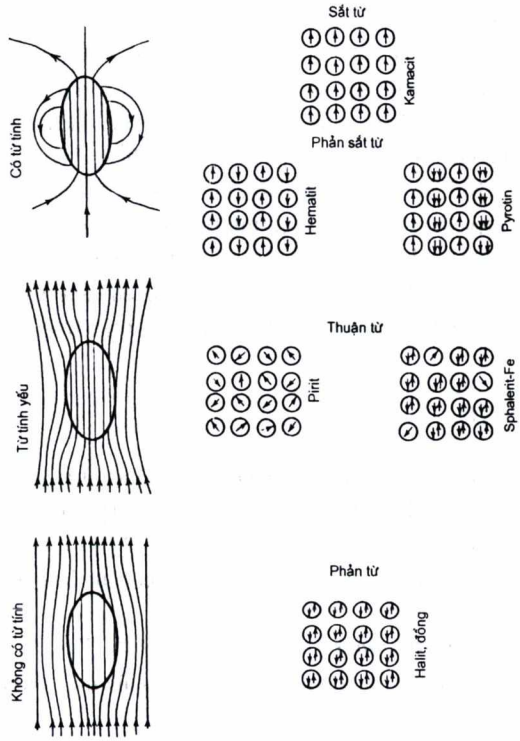
- Từ tính yếu với χ = 50 - 15: Tourmalin, epidot, hornblend, goetit, olivin, Fe-sphen, Fe-sphalerit, uraninit...

- Từ tính rất yếu với χ = 15 - 6,1: Azurit, malachit, molybdenit, muscovit, Pt, pyrit, chalcopyrit...

Loại phản từ, với $\chi = 6,1$: Casiterit, Au, Cu, chalcosin, thạch anh, kim cương, apatit, orthoclas, galenit, calcit, S.

Những loại sắt từ thường đặc trưng cho mối liên kết kim loại. Còn loại khoáng vật thuận từ hoặc phản từ đặc trưng cho mối liên kết ion.

Trong thực tế, một số khoáng vật có độ từ cảm cao, có thể xác định được bằng nam châm đơn giản



***Hình 4.6.* Sơ đồ cấu trúc từ của khoáng vật** (Theo Bulac A.G.,1989)

10. TÍNH PHÓNG XẠ

Một số khoáng vật có chứa các nguyên tố phóng xạ, do đó nó có tính chất phóng xạ. Cường độ phóng xạ của các khoáng vật chứa nguyên tố phóng xạ không như nhau.

Năm 1898, Pie Quiri và Mary Quiri đã tìm ra hai nguyên tố poloni (Po) và radi (Ra) trong quặng UO_2 (ở Tiệp Khắc cũ) với hàm lượng nhỏ; sau này phát hiện thêm actini (Ac) và protactini (Pa). Những nguyên tố phóng xạ U, Th, Po, Ra, Ac, Pa... có cường độ phóng xạ khác nhau. Hiện tượng phóng xạ có liên quan tới sự biến đổi bên trong hạt nhân, không phụ thuộc vào tác động bên ngoài, không phụ thuộc vào nhiệt

độ và áp suất. Các nguyên tố phóng xạ không ngừng chuyển thành nguyên tử của nguyên tố khác. Những quá trình này gọi là phân huỷ hạt nhân.

Cấu tạo của một số nguyên tố phóng xạ:

Nguyên tử → proton + nơtron (trong hạt nhân)

Nguyên tử → điện tử (tạo vỏ ngoài)

U^{238} - 92 proton
146 nơtron

U^{235} - 92 proton
143 nơtron

Trong quá trình phân huỷ hạt nhân phát ra các hạt α, hạt β và tia γ.

Hạt α : Hạt α là nhân của nguyên tử He. Số nguyên tử N là 2, trọng lượng nguyên tử là 4. Tốc độ phóng xạ của hạt α lớn, có thể ion không khí - làm cho không khí có tính dẫn điện. Sự phát ra hạt α làm cho nguyên tố phóng xạ nhẹ đi.

Hạt β: Hạt β có cùng giá trị điện tử. Cứ phóng ra một hạt β thì điện tích tăng lên một đơn vị. Trọng lượng nguyên tử giữ nguyên. Như thế, số nguyên tử của chất phóng xạ tăng lên một.

Tia γ: Tia γ là những tia điện từ, giống như tia Rơngen. Sự biến chuyển không ngừng đó của nguyên tử phát sinh ra một nguồn năng lượng lớn - hoàn toàn không phụ thuộc vào điều kiện nhiệt độ, áp suất.

Trong các nguyên tố phóng xạ, radi có tính phóng xạ mạnh hơn cả. Nếu lấy hai lượng radi và than, thì năng lượng do sự phóng xạ của radi gấp 470.000 lần năng lượng do đốt lượng than đó.

Sự phá huỷ hạt nhân làm cho các chất phóng xạ trở thành nguyên tố bền vững. Thời gian phá huỷ 1/2 lượng nguyên tử của một nguyên tố phóng xạ gọi là "Chu kỳ bán phóng xạ" - Đó là một hằng số đối với mỗi nguyên tố phóng xạ. Mỗi nguyên tố phóng xạ có thể tồn tại trong những thời gian khác nhau. U, Th có trong các loại khoáng vật và đá. Ra, Ac tồn tại không lâu trong khoáng vật.

Sự biến chuyển của một số nguyên tố phóng xạ:

$U^{238} \rightarrow Ra^{226}$ $\quad U^{238} \rightarrow 8\,He^{4} + Pb^{206}$

$U^{235} \rightarrow Ac^{227}$ $\quad U^{235} \rightarrow 7\,He^{4} + Pb^{207}$

$Th^{232} \rightarrow Pb^{208}$ $\quad Th^{232} \rightarrow 6\,He^{4} + Pb^{208}$

Trong tự nhiên Ra vô cùng hiếm so với U. $Ra/U = 3{,}4.10^{-7}$.

Phương pháp nghiên cứu khoáng vật phóng xạ

Dựa vào tính chất ion hoá không khí của các nguyên tố phóng xạ trong khoáng vật phóng xạ, người ta đã dùng phương pháp đo bằng điện nghiệm hoặc dùng các máy đếm,...

Xác định đặc tính phân bố của các nguyên tố phóng xạ bằng phương pháp chụp và in ảnh: mài bóng mẫu khoáng vật, áp vào kính ảnh trong buồng tối hoặc hộp kín, trong một thời gian nhất định. Các tia phóng xạ sẽ gây những phản ứng hoá học trên lớp thuốc của kính ảnh. Sau khi rửa kính ảnh, thì sẽ xuất hiện các chấm, vết đen. Còn trên giấy ảnh thì những chấm và vết trắng chỉ nơi có nguyên tố phóng xạ.

Ngoài các nguyên tố phóng xạ mạnh còn có một loạt các nguyên tố khác: Ca^{48}, K^{40}, Rb^{87}...

Chu kỳ bán phóng xạ của một số nguyên tố:

Nguyên tố	T (năm)	Loại phá huỷ	Sản phẩm
$_{19}K^{40}$	$1{,}31.10^9$	β (88%) K (12%)	$_{20}Ca^{40}$
$_{20}Ca^{48}$	2.10^6	β^-	$_{21}Sc^{48}$
$_{37}Rb^{87}$	$6{,}15.10^{10}$	β^-	$_{38}Sr^{87}$
$_{92}U^{235}$	$7{,}13.10^8$	α	$_{90}Th^{231}$
$_{90}Th^{232}$	$1{,}389.10^{10}$	α	$_{88}Ra^{228}$
$_{92}U^{238}$	$4{,}498.10^9$	α	$_{90}Th^{234}$

Ghi chú: K - Sự phá huỷ kèm theo sự chiếm thêm electron.

β - Sự phá huỷ kèm theo sự phát ra electron dương.

β^- - Sự phá huỷ kèm theo sự phát ra electron âm.

Việc nghiên cứu hàm lượng các nguyên tố phóng xạ trong khoáng vật có ý nghĩa quan trọng, giúp cho việc xác định tuổi khoáng vật. Có thể dùng một loạt các phương pháp khác nhau như:

Phương pháp Pb, He, Sr, Ar: Tuổi khoáng vật được xác định theo tỷ lệ hàm lượng các nguyên tố phóng xạ và sản phẩm của nó.

Phương pháp Ra, C: Tuổi khoáng vật được xác định theo sự thay đổi lượng nguyên tố phóng xạ theo thời gian, nếu biết hàm lượng ban đầu.

Phương pháp chì đồng vị phổ biến hơn cả: phương pháp này dựa trên cơ sở sản phẩm cuối cùng của sự phá huỷ U, Th là Pb và He.

11. MỘT SỐ TÍNH CHẤT KHÁC

11.1. Tính chất nhiệt

Khi nung nóng khoáng vật, các nguyên tử có trong thành phần của chúng sẽ dịch chuyển tương đối so với vị trí cân bằng. Về cơ bản những dịch chuyển này có đặc trưng dao động theo tần số nhất định. Nhiệt độ càng tăng thì biên độ dao động càng lớn. Lực dẩy và lực kéo cũng thay đổi cùng với sự thay đổi khoảng cách giữa các nguyên tử dao động. Đồng thời thế năng của các nguyên tử dao động cũng tăng lên phụ thuộc vào khối lượng nguyên tử, vào số phối trí của nguyên tử và một số yếu tố khác.

Nhiệt dung: Nhiệt dung của khoáng vật C_v là giá trị năng lượng đủ để nung nóng 1mol vật chất lên 1^0. Ở nhiệt độ cao hơn thì nhiệt dung tăng tỉ lệ với T^3, và sau đó, bắt đầu từ nhiệt độ nào đó (nhiệt độ Debai) thì nhiệt dung ổn định. Nhiệt độ Debai liên quan trực tiếp với tần số dao động của nguyên tử.

Dãn nở nhiệt: Về cơ bản, sự dãn nở nhiệt được xác định bởi sự tăng biên độ dao động của các nguyên tử khi nung nóng khoáng vật. Đồng thời khoảng cách giữa các nguyên tử tăng lên và độ bền vững của mối liên kết hoá học giảm đi. Hệ số dãn nở phụ thuộc vào cấu trúc của khoáng vật. Sự dãn nở nhiệt liên quan với sự dịch chuyển nguyên tử khỏi trạng thái cân bằng và tạo nên các sai hỏng nhiệt, tạo nên các nút trống hoặc những nguyên tử phân bố giữa các nút. Mật độ sai hỏng nhiệt phụ thuộc vào nhiệt độ. Sự dãn nở nhiệt càng lớn thì các nút trống càng nhiều trong cấu trúc khoáng vật. Đối với kim loại, sự tăng thể tích khi nung nóng đến nhiệt độ nóng chảy đạt tới 10%.

Tính nóng chảy: Sự nóng chảy của khoáng vật xảy ra cùng với sự tăng lên về khoảng cách giữa các nguyên tử và tỷ lệ thể tích của khoáng vật, hay còn gọi là *thể tích tự do*. Thực tế tất cả các khoáng vật nóng chảy đều tăng thể tích tự do lên 2 - 6% trừ có băng và bismut có cấu trúc chặt sít ở trạng thái lỏng. Nhiệt nóng chảy là năng lượng cần thiết để phá hủy cấu trúc tinh thể, tạo dung thể ở nhiệt độ nóng chảy đối với từng khoáng vật. Nhiệt độ nóng chảy sẽ giảm đi cùng với sự tăng mật độ sai hỏng điểm và tạp chất đồng hình. Nếu sự nóng chảy xảy ra và giữ nguyên thành phần của khoáng vật ở trạng thái lỏng thì được gọi là nóng chảy phù hợp - Nóng chảy phù hợp đặc trưng cho khoáng vật có thành phần đơn giản như kim loại, hợp chất muối đơn giản, oxit. Trong trường hợp nóng chảy kèm theo sự xuất hiện các pha trung gian khác với khoáng vật ban đầu về thành phần thì sự nóng chảy đó gọi là nóng chảy không phù hợp. Những pha trung gian thường được thành tạo khi nóng chảy các khoáng vật có thành phần phức tạp như silicat... Nhiệt độ và dạng nóng chảy được xác định chính xác bằng thực nghiệm theo sự thu nhiệt và toả nhiệt trong quá trình nung nóng đều.

Phân huỷ do nhiệt: Sự phân huỷ do nhiệt xảy ra thấp hơn nhiệt độ nóng chảy và được thể hiện bằng sự phân ly nhiệt. Ví dụ calcit $Ca[CO_3] \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$; hoặc sự mất nước, thạch cao chuyển thành anhydrit : $Ca[SO_4].2H_2O \rightarrow Ca[SO_4] + 2H_2O\uparrow$. Khi nung nóng trong môi trường khí quyển, tức là trong môi trường oxy hoá, một số khoáng vật bị oxy hoá hoặc cháy.

Bay hơi: Tính bay hơi của khoáng vật khi nung nóng thường quan sát thấy trong trường hợp nung nóng thuỷ ngân, cinabar, realgar, auripigment, graphit, bismut, và một số kim loại khác, đặc biệt trong môi trường khử và chân không. Ngoài các tính chất nhiệt nêu trên, khoáng vật còn có một số đặc điểm khi bị nung nóng: Khi nung nóng khoáng vật không bền (metanict) sẽ xảy ra hiện tượng toả nhiệt - năng lượng kết tinh dẫn đến sự tăng cao nhiệt độ và có thể phát sáng, ví dụ trường hợp nung nóng pyrochlor, samarskit.

Cần chú ý tới sự biến đổi màu sắc của khoáng vật khi nung nóng. Khi nung nóng, một số khoáng vật không màu của sắt (siderit) sẽ sẫm màu hơn. Điều đó liên quan tới sự oxi hoá Fe^{2+}. Một số khoáng vật khi nung nóng sẽ đổi màu, spodumen có màu xanh, khi nung nóng tới 250°C, sẽ có màu xanh nhạt, tiếp tục nung nóng tới 500°C, spodumen sẽ mất màu.

Nghiên cứu tính chất nhiệt và các hiện tượng xảy ra khi nung nóng bằng các hiện tượng thu hoặc toả nhiệt đồng thời làm giảm hoặc tăng thể tích của khoáng vật nhờ phương pháp phân tích nhiệt. Nghiên cứu tính chất nhiệt và các hiện tượng đi cùng có ý nghĩa to lớn trong việc xác định khoáng vật dựa vào việc xác định hàm lượng và dạng tồn tại của nước, hoá trị của ion, nhiệt độ chuyển pha, phân ly, mất nước và nóng chảy. Đồng thời, các hằng số nhiệt sẽ giúp cho việc nghiên cứu các phản ứng tự nhiên của quá trình tạo khoáng, điều kiện thành tạo chúng và đặc biệt có ý nghĩa quan trọng trong việc xử lý, ứng dụng các nguyên liệu khoáng.

11.2. Tính hoà tan

Sự hoà tan của khoáng vật thường được xác định theo mối quan hệ với nước hoặc dung dịch nước của axit (axit sulfuric, nitric, clohidric, flohidric, axetic...), của kiềm (KOH, NaOH) và các muối khác nhau (chủ yếu là Na_2CO_3). Những khoáng vật khó hoà tan trong dung dịch nước thì nung nóng chảy với soda, muối photpho, hàn the hoặc florua natri để thu được chất nóng chảy dễ hoà tan trong nước hoặc trong dung dịch axit, kiềm.

Tốc độ hoà tan của khoáng vật phụ thuộc vào kích thước hạt. Khi nung nóng, độ hoà tan của khoáng vật cũng tăng lên. Đôi khi, khi hoà tan khoáng vật, trên bề mặt các hạt có những tinh thể nhỏ, những vi tinh thể này có thể cản trở sự hoà tan. Ví dụ,

khi hoà tan fluorit trong dung dịch axit sulfuric, trên bề mặt khoáng vật xuất hiện vi tinh thể hoặc tập hợp toả tia anhydrit hoặc thạch cao theo phản ứng:

$$CaF_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + H_2F_2 \uparrow$$

Các khoáng vật sulfat của nguyên tố kiềm thổ và một số nguyên tố khác (Sr, Ba, Pb) khó hoà tan, do đó trong nghiên cứu khoáng vật không dùng axit sulfuric. Khi hoà tan khoáng vật trong axit clohidric sẽ không có vi tinh thể khó hoà tan bám trên khoáng vật. Đặc biệt, đa số khoáng vật hoà tan cùng với sự thoát khí carbonic, một số sulfua, hidroxit... hoà tan tốt trong axit clohidric. Để hoà tan sulfua thường dùng axit nitric, đôi khi hỗn hợp với axit clohidric. Trong hỗn hợp nung nóng 3 HCl + 1HNO_3 - là chất oxi hoá mạnh nhất - vàng và bạch kim hoà tan dễ dàng. Đa số silicat dễ dàng hoà tan trong axit flohidric do việc tạo SiF_4 dễ bay hơi và kim loại có thể tách ra.

Khi có sự tác dụng tương hỗ giữa khoáng vật và các chất hoá học khác nhau ở trạng thái dung dịch, hơi, thậm chí ở trạng thái cứng, sẽ xảy ra sự phân huỷ khác nhau tuỳ theo đặc tính và mức độ biến đổi của khoáng vật. Tính bền vững hoá học của khoáng vật phụ thuộc độ hoà tan của chúng. Chỉ có một số khoáng vật nitrat, clorua, florua, borat, sulfat và carbonat nguyên tố kiềm... dễ hoà tan trong nước.

Các mặt khác nhau của tinh thể khoáng vật có độ hoà tan khác nhau. Sự sai hỏng và tạp chất có ảnh hưởng đến độ hoà tan.

Bằng phương pháp ăn mòn bề mặt khoáng vật nhờ dung dịch hoặc hơi axit có thể thấy rõ tính phân đới, đặc điểm cấu trúc bên trong của khoáng vật, như magnetit, arsenopyrit, granat, pyrit, cấu tạo song tinh thạch anh...

Mức độ hoà tan của khoáng vật được sử dụng để xác định khoáng vật. Kết quả nghiên cứu độ hoà tan của khoáng vật được sử dụng khi nghiên cứu điều kiện tạo khoáng và công nghệ xử lý nguyên liệu tạo khoáng.

11.3. Tính chất bề mặt của khoáng vật

Sự biến đổi và phá huỷ khoáng vật dưới sự tác dụng của các quá trình bên ngoài thường bắt đầu từ bề mặt của hạt khoáng vật. Sự ảnh hưởng của các quá trình này lên khoáng vật được xác định bằng các đặc điểm vi hình thái, đặc điểm hoá tinh thể và phụ thuộc nhiều vào tính không đồng nhất, sai hỏng trong cấu trúc. Bằng cảm giác của tay, khi sờ vào khoáng vật có thể phân biệt khoáng vật khô, hút ẩm hoặc mỡ... Ví dụ: bột lưu huỳnh, hidroxit sắt... là khoáng vật khô; talc là khoáng vật mỡ. Một số khoáng vật khi sờ vào có cảm giác dính tay như kaolinit, montmorilonit, molybdenit...

Tính hấp phụ: Tính hấp phụ của khoáng vật được biểu hiện bằng sự hấp phụ trên bề mặt khoáng vật những nguyên tử hoặc ion khác nhau về bản chất. Đặc biệt những khoáng vật phân tán có khả năng hấp phụ lớn nhất nhờ tỉ diện tích bề mặt lớn,

được đo bằng cm^2/g. Cần phân biệt hấp phụ hoá học và hấp phụ lý học. Trong trường hợp hấp phụ hoá học, giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ có mối liên kết hoá học bền vững. Còn trong trường hợp hấp phụ lý học, vật chất hấp phụ dễ dàng lại tách ra. Ví dụ, một số khoáng vật có thể hấp phụ hơi ẩm của không khí vào các mao mạch - đó là hấp phụ vật lý - kaolinit, halloysit và một số khoáng vật sét hấp phụ nước...

Tính tẩm ướt: Tính tẩm ướt hoàn toàn phụ thuộc vào hoá tinh thể và sự không trung hoà của mối liên kết hoá học biểu hiện trên bề mặt của mảnh khoáng vật. Có những khoáng vật dễ tẩm ướt bởi nước và có khoáng vật không bị tẩm ướt.

Những khoáng vật không bị tẩm ướt thường là những kim loại trung hoà điện tích như vàng, đồng, bạch kim..., Những khoáng vật có cấu trúc lớp với cát khai rất hoàn toàn và các tinh thể với mối liên kết hidro hoặc phân tử như graphit, talc, molybdenit, lưu huỳnh, realgar...

Những khoáng vật bị tẩm ướt ít là những khoáng vật có mối liên kết cộng hoá trị, cộng hoá trị - kim loại (sulfua: galenit, sphalerit, pyrit, chalcopyrit,... và cả kim cương). Những khoáng vật bị tẩm ướt là những khoáng vật có mối liên kết ion mạnh, hoặc mối liên kết ion - cộng hoá trị (barit, calcit, thạch anh, scheelit, feldspar, spodumen...).

Ngày nay, phương pháp tuyển nổi, dựa vào tính chất tẩm ướt của khoáng vật là một trong những phương pháp làm giàu quặng phổ biến nhất. 90% quặng kim loại màu được làm giàu nhờ phương pháp tuyển nổi. Phương pháp này có thể áp dụng trong trường hợp quặng nghèo, phức tạp về thành phần và kích thước hạt nhỏ như đồng, chì, kẽm, molybden, wolfram, thiếc và một số kim loại khác.

Chương 5

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU KHOÁNG VẬT

1. NHỮNG PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU KHOÁNG VẬT NGOÀI THỰC ĐỊA

Mọi vấn đề nghiên cứu về địa chất, về khoáng vật đều bắt đầu từ việc quan sát ngoài thực địa, quan sát các vỉa quặng, các lớp trầm tích, các moong khai thác, các lõi hoặc bột của các lỗ khoan... Tất cả những vấn đề quan sát được đều được ghi lại trong nhật ký và có kèm theo hình vẽ hoặc chụp ảnh. Trước hết phải vẽ một cách tổng quát (ví dụ, mạch quặng hoặc đới tiếp xúc...) để chỉ ra rằng thể khoáng vật đang nghiên cứu phân bố trong loại đá nào và có hình dạng, kích thước như thế nào. Sau đó vẽ chi tiết mối quan hệ của các khoáng vật hoặc các tập hợp của chúng với tỉ lệ 1:10 hay 1:1.

Bằng các tính chất vật lý bên ngoài như màu sắc, vết vạch, độ cứng... và hình dạng bên ngoài có thể xác định sơ bộ khoáng vật. Tất cả những mẫu được lấy để nghiên cứu phải được đánh dấu trên hình vẽ hoặc sơ đồ địa chất. Các mẫu nghiên cứu đều phải có số hiệu và phiếu ghi số hiệu. Để có được các đơn khoáng hoặc các khoáng vật quý hiếm cần một lượng mẫu từ 10 đến 20kg hoặc hơn nữa. Dùng các phương pháp khác nhau để tách các đơn khoáng sạch. Những đơn khoáng sạch được kiểm tra dưới kính hiển vi hai mắt; Trong trường hợp cần thiết phải chọn khoáng vật dưới kính hiển vi hai mắt. Sau đó mô tả hình dạng, màu sắc, kích thước, tính phân đới hoặc biến dạng, mức độ biến đổi khoáng vật. Tiếp theo, tiến hành phân tích hoá và những phân tích khác.

2. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU SA KHOÁNG

Sa khoáng là những khoáng vật nặng thu nhận sau khi đã rửa những phần nhẹ, bở rời hoặc những phần tử rất nhỏ của đá, quặng. Nghiên cứu sa khoáng là một trong những phương pháp chính xác trong việc tìm kiếm các khoáng sản có ích như vàng, kim cương, bạch kim, sheelit, casiterit, cinabar...

Màu sa khoáng phụ thuộc vào màu khoáng vật có mặt trong sa khoáng. Magnetit, ilmenit, cromit làm cho sa khoáng có màu đen, granat cho màu hồng, zircon cho màu nâu sáng... Nếu sa khoáng được tạo nên từ khoáng vật sáng màu (thạch anh, feldspar...) thì có màu sáng. Thành phần khoáng vật của sa khoáng phụ thuộc vào

thành phần của đá gốc. Mỗi tổ hợp khoáng vật tương ứng với một loại đá hoặc mỏ sa khoáng. Để nghiên cứu toàn bộ đặc điểm khoáng vật của sa khoáng cần lượng mẫu 5 – 10 gram. Phân chia sa khoáng thành các cấp hạt, dựa vào tính chất vật lý khác nhau của khoáng vật: từ tính, tỉ trọng ... để phân chia thành các phần : từ cảm, điện từ, không điện từ phần nặng và phần nhẹ ...

Khoáng vật tách ra từ sa khoáng được xác định theo hình dạng, màu sắc, tính phát quang, tỉ trọng, từ tính và tính chất quang học, bằng phản ứng vi hoá và một số phương pháp phân tích phức tạp khác.

3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU KHOÁNG VẬT TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

Việc nghiên cứu trong phòng thí nghiệm được tiến hành với mục đích xác định khoáng vật trên cơ sở đặc điểm thành phần hoá học, tính chất vật lý, đặc điểm hoá tinh thể, độ khuyết tật, tính không đồng nhất của chúng nhằm giải quyết những vấn đề lý thuyết về khoáng vật học và ứng dụng thực tế.

Dưới đây sẽ giới thiệu chi tiết ba phương pháp hiện đại thường được sử dụng trong nghiên cứu khoáng vật, đó là phương pháp microsond – hiển vi điện tử quét, phương pháp rơngen cấu trúc và phương pháp phân tích nhiệt. Một số phương pháp nghiên cứu về thành phần, hình thái, tính chất vật lý của khoáng vật trong phòng thí nghiệm sẽ được nêu khái quát chung.

3.1. Phương pháp microsond – hiển vi điện tử quét (SEM)

3.1.1. Bản chất của phương pháp

Bản chất của phương pháp microsond – hiển vi điện tử quét dựa trên nguyên lý nung nóng sợi đốt bằng wolfram hình chữ V có đường kính 0,2 mm đến nhiệt độ 2800 °K, dưới một thế gia tốc tới 30 KCV. Chùm tia điện tử phát ra qua các thấu kính điện tử, màn chắn, thấu kính vật, được tụ tiêu tới 0,1 μm bắn vào mẫu phân tích. Từ bề mặt mẫu (khoáng vật), các nguyên tử của các nguyên tố trong khoáng vật bị kích thích và sẽ phát ra chùm tia rơngen thứ cấp. Có bao nhiêu nguyên tố trong khoáng vật thì sẽ có bấy nhiêu phổ rơngen đặc trưng cho các nguyên tố đó. Mỗi nguyên tố có bước sóng nhất định (cơ sở xác định định tính).

Để phân tích định lượng, cần phải có mẫu chuẩn. Việc xác định lượng nguyên tố trong khoáng vật dựa trên nguyên tắc so sánh mối tương quan về cường độ phổ rơngen đặc trưng của cùng một nguyên tố trong mẫu phân tích và chuẩn ở cùng một điều kiện thí nghiệm.

Công thức tính: $K_A = C_A.k$

Trong đó : K_A – Cường độ phát xạ

C_A – Hàm lượng nguyên tố A

k – Hệ số

Nhờ các tấm làm lệch chùm tia điện tử có đường kính rất nhỏ cỡ 0,2 – 0,2 μm quét trên bề mặt mẫu mà chúng sẽ được khuếch đại và được ghi nhận trên màn hình.

Như vậy, trên màn hình sẽ ghi được hình ảnh của bề mặt mẫu, có thể là ảnh địa hình, ảnh kích thước hạt khoáng vật, có thể là ảnh phân bố các nguyên tố hoá học trên bề mặt mẫu, tuỳ thuộc vào việc sử dụng nguồn là tia rơngen hay tia điện tử phản xạ ngược.

3.1.2. Ứng dụng của phương pháp

Bằng phương pháp phân tích microsond – hiển vi điện tử quét có thể phân tích được những diện tích rất nhỏ từ 0,5 μm^2 trở lên. Độ nhạy của phương pháp là 0,01 %.

Chuẩn bị mẫu: Mẫu quặng được mài láng và mẫu lát mỏng thạch học không phủ lamen. Trong trường hợp phân tích thành phần khoáng vật có thể dùng phương pháp microsond. Trong trường hợp mẫu nghiên cứu không đồng nhất về màu sắc... cần sử dụng phương pháp hiển vi điện tử quét. Khi đó chùm tia điện tử sẽ quét trên bề mặt mẫu và cho đặc điểm phân bố các nguyên tố có mặt trong mẫu.

Mặt khác, phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) còn được ứng dụng để nghiên cứu các bao thể rắn. Các bao thể nhỏ được phóng đại, dùng tia điện tử chiếu vào bao thể cần phân tích sẽ thu được đặc điểm phân bố các nguyên tố trong bao thể dưới dạng phổ phân bố các nguyên tố và bằng cách tính toán sẽ nhận được hàm lượng các nguyên tố trong bao thể. Từ đó có thể xác định bao thể cứng là khoáng vật gì.

3.2. Phương pháp rơngen cấu trúc

3.2.1. Bản chất của phương pháp

Phương pháp rơngen cấu trúc được dùng để xác định khoáng vật trên cơ sở các giá trị cường độ (J), khoảng cách mặt mạng (dα), ký hiệu hệ mặt mạng (hkl) và các thông số ô mạng.

Tia X, do Wihelm Conrad Roentgen phát hiện năm 1895, chỉ chiếm một lượng nhỏ trong bức xạ điện từ, có độ dài bước sóng trong khoảng 0,2 – 100 Å. Phổ tia X dùng trong nghiên cứu tinh thể có bước sóng xấp xỉ 1 Å.

Điện tử trên đường di chuyển với tốc độ lớn gặp vật cản (anode trong ống rơngen) sẽ bắn phá bề mặt của nó và tại đó phát sinh tia X. Trong ống rơngen có điều kiện chân không với anode được làm từ một số kim loại như Mo, Cu, Fe. Dưới thế điện lớn

giữa hai cực, điện tử sinh ra sẽ bắn vào kim loại của anode. Bản chất của tia X phụ thuộc vào kim loại của anode và vào thế điện giữa hai cực.

Khi một chùm tia X chiếu vào tinh thể làm cho các điện tử dao động với cùng tần số như của tia tới, những điện tử bị kích thích này hấp thụ một phần năng lượng của bức xạ rơngen và trở thành nguồn phát sóng mới của bức xạ rơngen cùng tần số, cùng bước sóng. Nói chung các sóng phát sinh này triệt tiêu nhau, nhưng trong vài hướng nhất định chúng tăng cường lẫn nhau, tạo hiệu ứng giao thoa. Đó là ***nhiễu xạ.***

Khi tia rơngen chiếu lên vật chất nó sẽ bị nhiễu xạ bởi mạng tinh thể. Sự nhiễu xạ của chùm tia rơngen tuân theo định luật Vulf – Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Trong đó: n – Bậc phản xạ (số nguyên)

λ – Bước sóng tia rơngen

d – Khoảng cách mặt mạng

θ – Góc tạo bởi mặt mạng với tia tới hay tia phản xạ

Như vậy tuy mỗi tinh thể có một lượng vô hạn các hệ mặt mạng, song số lượng các tia phản xạ và cường độ của chúng bị giới hạn bởi điều kiện phản xạ Vulf – Bragg.

3.2.2. Ứng dụng của phương pháp

Trên biểu đồ rơngen có thể đo được hai đại lượng: Cường độ **J** và góc phản xạ θ. Biết bước sóng λ, dùng bảng tra cứu có thể xác định được giá trị $\mathbf{d_{hkl}}$ là khoảng cách giữa các mặt mạng của hệ mặt mạng cho tia phản xạ.

Dựa vào tập hợp giá trị **J** và $\mathbf{d_{hkl}}$, so sánh với bảng tra cứu có thể xác định định tính các pha khoáng vật, đặc điểm cấu trúc của chúng có trong mẫu nghiên cứu.

Để xác định thông số ô mạng của khoáng vật trên cơ sở giá trị $\mathbf{d_\alpha}$ và $\mathbf{d_{hkl}}$ tương ứng có thể áp dụng các công thức tính khác nhau.

Ví dụ: Tính thông số ô mạng của khoáng vật thuộc hệ lập phương theo công thức :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

hay $a = d\sqrt{Q}$, $Q = h^2 + k^2 + l^2$

Cần tính theo nhiều giá trị d_α và hkl tương ứng, sau đó lấy giá trị trung bình.

Để định lượng pha khoáng vật trong mẫu, dựa vào sự phụ thuộc giữa cường độ vạch phản xạ của khoáng vật và hàm lượng của chúng trong mẫu:

$$J_m = K_m.C_m/\mu$$

Trong đó: J_m – Cường độ vạch phản xạ của khoáng vật cần xác định

C_m – Hàm lượng của khoáng vật trong mẫu, tính bằng %

μ– Hệ số hấp thụ khối của mẫu

K_m – Hệ số tỷ lệ.

3.3. Phương pháp phân tích nhiệt

Phương pháp phân tích nhiệt được ứng dụng để nghiên cứu các chất, khoáng vật có hoạt tính nhiệt cao. Đó là các khoáng vật chứa các chất bay hơi, nhóm (OH), các phân tử nước như khoáng vật lớp carbonat, nhóm kaolinit, montmorilonit, mica, clorit, hydromica, gibsit, boehmit.. và một số hợp chất khác.

3.3.1. Cơ sở của phương pháp

Hàm giải tích của đường cong nhiệt theo thời gian hay theo từng điểm nhiệt độ của môi trường được biểu diễn bằng phương trình:

$$T = \varphi(t)$$

trong đó t – Thời gian

Hoặc $T = \varphi(T_x)$

trong đó T_x – Nhiệt độ tại từng điểm của môi trường

Mối liên hệ giữa nhiệt độ với thời gian và với không gian mẫu có thể biểu diễn dưới dạng phương trình:

$$T = \varphi(x, y, z, t)$$

Trong đó x,y,z – Toạ độ mẫu

t – Thời gian

Đối với một trường nhiệt bền vững thì nhiệt độ tại một điểm bất kỳ trong mẫu không thay đổi theo thời gian

$$\frac{dT}{dt} = 0$$

Tuy nhiên, trong quá trình nung nóng giữa những điểm trên bề mặt mẫu và những điểm trong mẫu có sự chênh lệch về nhiệt độ.

Quá trình nung nóng nhiệt được thực hiện theo định luật:

$$T_c = T_o + vt$$

Trong đó T_o – Nhiệt độ ban đầu của lò

v – Tốc độ nung nóng

t – Thời gian nung nóng

T_c – Nhiệt độ nung nóng vật chất

3.3.2. Các dạng đường cong nhiệt

Trên biểu đồ nhiệt có 4 đường cong được ghi nhận

+ Đường cong nhiệt đơn giản T

Đường cong nhiệt đơn giản là đường cong biểu diễn nhiệt độ được đo khi nung nóng vật chất trong hệ toạ độ nhiệt độ và thời gian ($T_c - t$). Đối với khoáng vật hoạt nhiệt thì đường cong nhiệt độ cũng phần nào phản ánh sự biến đổi của mẫu phân tích, khi đó đường T sẽ không biến thiên liên tục. Ngược lại, đối với khoáng vật không hoạt nhiệt, đường cong nhiệt T là đường thẳng tuyến tính ($T_c - t$).

Để thu nhận đường T thường sử dụng cặp nhiệt điện đơn giản của Le Chatelier (Pt – Pt+10% Rh).

+ Đường cong nhiệt vi phân DTA

Đường cong nhiệt vi phân thu được nhờ cặp nhiệt điện vi phân đặc biệt được tạo nên từ Pt + 10 % Rh (gồm hai cặp nhiệt điện đơn giản nối ngược chiều nhau qua điện kế). Một đầu của cặp nhiệt điện cho vào mẫu chuẩn, đầu kia cho vào mẫu nghiên cứu. Mẫu chuẩn phải là chất trơ với nhiệt.

Đường cong nhiệt vi phân cho khả năng giám sát được cả những hiệu ứng nhiệt không đáng kể. DTA được ghi trong hệ toạ độ $\Delta T - t$.

+ Đường cong mất trọng lượng đơn giản TG.

Đường cong TG nhận được khi trong mẫu nghiên cứu diễn ra phản ứng thu nhiệt (mất nước, bay hơi ...)

$$m = \varphi (T,t)$$

+ Đường cong mất trọng lượng vi phân DTG.

Đường cong DTG được xây dựng trên nguyên tắc : Trọng lượng mẫu chuẩn không đổi, còn trọng lượng mẫu nghiên cứu thay đổi

$$\Delta G = G_m - G_{ch}$$

Trong đó: G_m – Trọng lượng mẫu

G_{ch} – Trọng lượng mẫu chuẩn

DTG được ghi trong hệ toạ độ $\Delta G - T$

Đường cong DTA cho phép định tính khoáng vật. Còn đường cong TG và DTG cho phép định lượng khoáng vật.

3.3.3. Ứng dụng của phương pháp

+ Định tính khoáng vật trong mẫu

Phương pháp phân tích nhiệt dùng trong nghiên cứu khoáng vật hoạt nhiệt (khoáng vật sét, carbonat...). Khi phân tích mẫu cần chú ý đến các yếu tố ảnh hưởng đến hình dạng đường cong nhiệt:

- Tốc độ nung nóng lò, sự phân bố nhiệt không đều trong lò nung.
- Mẫu nghiên cứu, mẫu chuẩn, vị trí chén đựng mẫu, cặp nhiệt điện.
- Cường độ dòng điện thay đổi.

Việc chuẩn bị mẫu nghiên cứu và mẫu chuẩn rất quan trọng. Cần chú ý chuẩn bị mẫu sao cho kích thước, thể tích mẫu, độ nén mẫu, tính chất nhiệt... phải tương tự.

Sau khi thu nhận được biểu đồ nhiệt của mẫu nghiên cứu, so sánh với biểu đồ chuẩn để xem xét những hiệu ứng chính, sự giống nhau về nhiệt độ, diện tích của hiệu ứng nhiệt

+ Định lượng khoáng vật trong mẫu

Có nhiều phương pháp phân tích định lượng khoáng vật, như phương pháp đường cong tỷ lệ chuẩn, phương pháp tỷ lệ, phương pháp mẫu chuẩn hỗn hợp, phương pháp nhiệt trọng lượng và một số phương pháp khác như: Phương pháp toán đồ, xác định hàm lượng khoáng vật theo độ cao hiệu ứng nhiệt... Trong đó, phương pháp tỷ lệ được ứng dụng nhiều.

Tính khối lượng của khoáng vật theo phương trình Piloan

$$m_x = m_\alpha \frac{\Delta S_x}{\Delta S_\alpha}$$

Trong đó: m_α – Khối lượng khoáng vật chuẩn

m_x – Khối lượng khoáng vật trong mẫu nghiên cứu

ΔS_α – Diện tích hiệu ứng trên đường cong DTA khoáng vật chuẩn

ΔS_x – Diện tích hiệu ứng trên đường cong DTA của khoáng vật trong mẫu nghiên cứu

Điều kiện:

- Diện tích và khối lượng mẫu nghiên cứu phải có mối quan hệ tỷ lệ thuận
- Hỗn hợp mẫu nghiên cứu và hỗn hợp mẫu chuẩn phải có thành phần tương tự

Phương pháp tỷ lệ có ưu điểm là tiến hành nhanh, nhưng cũng có nhược điểm khó thoả mãn điều kiện thí nghiệm.

3.4. Các phương pháp xác định thành phần khoáng vật

3.4.1. Phương pháp phân tích hoá silicat

Phương pháp này đòi hỏi lượng khoáng vật tương đối nhiều (0,5 -5gram). Tách được một lượng lớn đơn khoáng sạch không phải dễ dàng vì thường khoáng vật có cấu tạo không đồng nhất, phân đới hoặc chứa các bao thể nhỏ của khoáng vật khác. Để đạt độ chính xác cao và độ nhạy lớn đối với một loạt nguyên tố (tới 10^{-7}%), phương pháp này gặp nhiều khó khăn và rất đắt tiền. Do đó, thời gian gần đây, những phương pháp vi phân tích được sử dụng nhiều hơn.

3.4.2. Quang phổ phát xạ

Phương pháp này cho phép xác định định lượng thành phần khoáng vật. Đây là phương pháp xác định nhanh và rẻ tiền. Lượng mẫu phân tích không nhiều (khoảng 0,05 gram). Độ nhạy của phân tích quang phổ đối với đa số nguyên tố là 10^{-3} - 10^{-5}%. Mẫu khoáng vật được nén trong điện cực của dòng điện một chiều hoặc xoay chiều. Khi mẫu bay hơi, các nguyên tử bị kích thích và phát ra các chùm tia sáng. Chúng được ghi nhận trên kính ảnh. Dựa vào các vạch quang phổ trên kính ảnh để xác định hàm lượng các nguyên tố trong khoáng vật, theo bảng vạch quang phổ chuẩn của các nguyên tố.

3.4.3. Quang phổ ngọn lửa

Quang phổ ngọn lửa cũng là một trong những dạng của quang phổ phát xạ. Nguồn kích thích là ngọn lửa của một chất khí cháy nào đó (axetilen, propan...). Đây là phương pháp xác định nhanh và đơn giản để xác định hàng loạt nguyên tố với độ chính xác 2 - 4%, đôi khi 0,5 - 1%. Phương pháp này thường được sử dụng để xác định các nguyên tố kiềm hoặc kiềm thổ. Mẫu được chuyển sang dạng dung dịch, được bay hơi trong ngọn lửa và phát xạ. Nhờ những bộ phận đặc biệt của thiết bị, chùm tia phát xạ chuyển thành phổ và được ghi nhận lại.

3.4.4. Quang phổ hấp thụ nguyên tử

Phương pháp này cho phép xác định các nguyên tố kiềm, kiềm thổ, Sb, Bi, Pt, Ag, Sn, Co, Ni, Pb, Zn, Cd, Hg, Mo, Se, Te và một số nguyên tố khác. Mẫu được chuyển sang dạng dung dịch. Dung dịch được đốt trong ngọn lửa. Sự hấp thụ các tia phát xạ tỉ lệ với hàm lượng nguyên tố trong mẫu. Phổ được ghi nhận lại dưới dạng biểu đồ. Tính toán hàm lượng nguyên tử theo mẫu chuẩn.

3.4.5. Phân tích phổ rơngen

Phương pháp này cho phép xác định các nguyên tố trong mẫu với hàm lượng nhỏ. Mẫu bột được nén thành viên, đặt vào buồng chân không và được kích thích bởi chùm

tia điện tử năng lượng cao. Dưới tác dụng của chùm tia điện tử những chùm rơngen thứ sinh sẽ xuất hiện và phổ của chúng đặc trưng cho từng loại nguyên tố.

3.4.6. Phương pháp tán xạ Raman

+ Bản chất của phương pháp

Tán xạ Raman là sự tán xạ không đàn hồi của ánh sáng trong môi trường vật chất. Năng lượng của ánh sáng tán xạ có thể nhỏ hơn hoặc lớn hơn năng lượng của ánh sáng tới.

Phổ Raman của các chất khác nhau là khác nhau, phụ thuộc vào cấu trúc, khối lượng của các nguyên tử và hằng số lực của các liên kết hoá học giữa các nguyên tử trong chất đó. Vì vậy, việc xác định thành phần hoá học của các bao thể được thực hiện bằng cách so sánh phổ Raman của các bao thể ghi được với ngân hàng phổ.

+ Ứng dụng của phương pháp

Sử dụng tia laser làm nguồn sáng kích thích và nguồn thu là CCD (Charge Coupled Device). Phương pháp tán xạ Raman được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu. Một trong những ứng dụng của phương pháp này là nghiên cứu các bao thể lỏng hoặc rắn trong khoáng vật. Không cần gia công mẫu để làm lộ bao thể trên bề mặt. Tia laser được hội tụ trên diện tích rất nhỏ của mẫu và chỉ phần ánh sáng tán xạ phát ra từ lớp rất mỏng tại điểm hội tụ sẽ truyền tới nguồn thu. Phương pháp này cho phép khảo sát các bao thể có kích thước cỡ μm ở sâu bên trong mẫu tới 5 mm hoặc khảo sát từng bao thể phân bố kề nhau.

Phương pháp tán xạ Raman đã được ứng dụng nhiều trong việc xác định bao thể trong đá quý như ruby, saphir.

3.4.7. Phương pháp hoá lý

3.4.7.1. Phương pháp phát quang

Dựa vào phổ phát xạ và thời gian phát quang của khoáng vật để xác định đặc điểm thành phần của chúng, cấu trúc và độ khuyết tật. Thường sử dụng nguồn tia cực tím để kích thích sự phát quang của khoáng vật. Ngoài ra để kích thích sự phát quang còn sử dụng tia rơngen, tia laser. Phân tích nhiệt phát quang của khoáng vật dựa trên cơ sở phát quang của chúng do nung nóng đều. Sự phát quang này được ghi nhận dưới dạng đường cong phụ thuộc giữa cường độ và nhiệt độ. Dựa vào đường cong đó có thể xác định độ khuyết tật và tuổi tương đối của khoáng vật.

3.4.7.2. Phương pháp nhiệt áp

Phương pháp này được tiến hành với mục đích xác định nhiệt độ và điều kiện hoá lý thành tạo khoáng vật. Việc xác định dựa trên cơ sở nghiên cứu dưới kính hiển vi

các bao thể khí - lỏng trong khoáng vật. Việc nghiên cứu các bao thể nhiều pha khi nung nóng chúng cho phép xác định nhiệt độ đồng hoá. Nhiệt độ này tương ứng với nhiệt độ cực tiểu thành tạo khoáng vật. Trong một số trường hợp dựa vào đặc tính biến đổi pha khi nung nóng có thể xác định áp suất. Nghiên cứu bao thể được sử dụng khi thăm dò khoáng sản có ích.

Ngoài những phương pháp nghiên cứu khoáng vật nêu trên, còn một loạt các phương pháp hiện đại khác như quang phổ hồng ngoại, khối phổ kế, phương pháp xác định khoáng vật xạ... Tất cả các phương pháp nghiên cứu khoáng vật sẽ được trình bày chi tiết trong giáo trình chuyên đề "Phương pháp nghiên cứu khoáng vật".

Chương 6

QUÁ TRÌNH ĐỊA CHẤT TẠO KHOÁNG VÀ CÁC TỔ HỢP CỘNG SINH KHOÁNG VẬT

Một trong những nhiệm vụ của môn Khoáng vật học là nghiên cứu khoáng vật như những sản phẩm của quá trình tự nhiên, đồng thời nghiên cứu các quá trình hình thành chúng. Vấn đề này giúp cho việc khôi phục lại lịch sử xuất hiện, tồn tại và phá huỷ khoáng vật khi có sự tác dụng tương hỗ giữa chúng với nhau trong điều kiện môi trường xung quanh thay đổi.

1. SỰ HÌNH THÀNH VÀ TRƯỞNG THÀNH CỦA CHẤT KẾT TINH

1.1. Vai trò nhiệt độ, môi trường tạo khoáng trong quá trình thành tạo khoáng vật

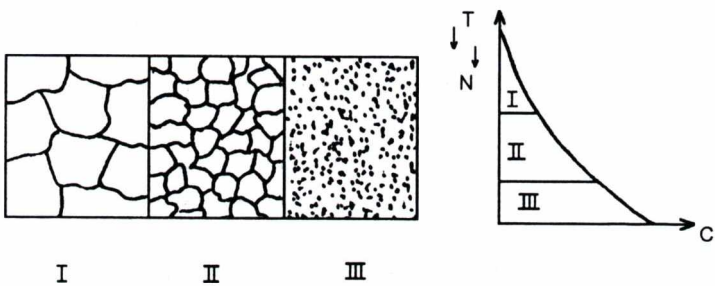
Các khoáng vật trong tự nhiên thành tạo chủ yếu do kết tinh từ các dung thể và các dung dịch. Theo lý thuyết, mỗi chất nóng chảy, khi nguội đi sẽ cho các vật chất kết tinh ở nhiệt độ (T^0) nhất định, tương ứng với nhiệt độ nóng chảy của chất đó. Còn đối với các dung dịch thì sự kết tinh phải bắt đầu khi dung dịch bão hoà. Nhưng, thực nghiệm đã chứng minh, sự kết tinh chất lỏng bắt đầu khi chất lỏng đã quá lạnh hoặc quá bão hoà. Mức độ quá lạnh hoặc quá bão hoà của môi trường lỏng phụ thuộc vào thành phần hoá học của chất lỏng đó và phụ thuộc ít nhiều vào áp suất. Vai trò của áp suất có ý nghĩa hơn trong trường hợp hình thành tinh thể từ chất hơi đang nguội đi. Trong dung thể nóng chảy khi nguội, dung dịch khi bão hoà xuất hiện các trung tâm kết tinh. Dung thể càng lạnh hoặc dung dịch càng quá bão hoà thì trung tâm kết tinh càng nhiều, do đó các hạt tinh thể có kích thước nhỏ. Nếu lượng trung tâm ít thì kích thước tinh thể lớn (I), trung tâm kết tinh tăng lên nhiều, có thể cho khối ẩn tinh (II), trường hợp quá lạnh hoặc quá bão hoà sẽ xuất hiện một chất không kết tinh hay chất keo (III). (Hình 6.1.)

Thực nghiệm đã chứng minh, thời điểm phát sinh các tinh thể trong chất lỏng phụ thuộc vào nhiều nguyên nhân: bản chất hoá học của vật chất, ảnh hưởng của tạp chất trong môi trường kết tinh, các sức cơ học rung động, tác động của âm thanh, ánh sáng...

Bằng thực nghiệm nuôi tinh thể trong phòng thí nghiệm chứng minh rằng, dòng nồng độ đóng vai trò quan trọng trong quá trình lớn lên của tinh thể. Nếu dung dịch được khuấy động, vật chất cung cấp đều, tinh thể sẽ lớn đều, các mặt tinh thể phát triển đều đặn.

Sự kết tinh các muối khi bay hơi nước cũng là một trường hợp thành tạo khoáng vật từ dung dịch. Trong trường hợp khoáng vật được thành tạo từ dung dịch keo sẽ xuất hiện cấu trúc ẩn tinh.

Một số tinh thể hình thành trong môi trường khí, không có dung dịch nước – có nghĩa, một chất chuyển trực tiếp từ trạng thái khí sang trạng thái rắn ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy và áp suất tương ứng: Những tinh thể tuyết, những tinh thể kết tinh từ các chất thăng hoa trong khu vực có hoạt động của núi lửa, như NH_4Cl, $H_3[BO_3]$, H_2S...



Hình 6.1. **Kích thước tinh thể phụ thuộc vào: nhiệt độ (T), trung tâm kết tinh (C) và nồng độ (N)**
(Theo Bechechin A.G.,1961)

Sự thành tạo khoáng vật khi chuyển từ trạng thái rắn này sang trạng thái rắn khác xảy ra trong quá trình tái kết tinh, biến chất và thay thế trao đổi. Một số khoáng vật bị phá huỷ để tạo khoáng vật mới. Những quá trình này xảy ra, khi có sự tham gia của dung dịch. Trong quá trình biến chất, dưới ảnh hưởng của áp suất và nhiệt độ, không có sự biến đổi về thành phần hoá học, đá vôi chuyển thành đá hoa, cát thạch anh chuyển thành quarzit, đá phiến sét thành đá philit hoặc đá phiến mica. Sự tái kết tinh thuỷ tinh của đá phun trào và gel cũng là một ví dụ về sự thành tạo khoáng vật từ pha rắn.

Trong quá trình thay thế trao đổi, những khoáng vật được thành tạo bị thay thế dưới tác dụng của dung dịch khí và nước. Quá trình thay thế trao đổi xảy ra cả ở dưới

sâu, cả trên mặt đất. Ngoài ra, khoáng vật còn được thành tạo do biến chuyển đa hình và phân huỷ dung dịch rắn.

Trong nhiều trường hợp, khoáng vật mới thành tạo giữ nguyên hình dạng và cấu trúc ban đầu của khoáng vật bị thay thế. Đó là hiện tượng giả hình. Ví dụ: chất gỗ và chất hữu cơ được thay thế bằng opal hay sulfua sắt mà vẫn giữ nguyên hình dạng ban đầu. Limonit – goetit thay thế pyrit và vẫn giữ nguyên dạng tinh thể lập phương.

1.2. Dấu hiệu tiêu hình, khoáng vật tiêu hình và thế hệ khoáng vật

1.2.1. Dấu hiệu tiêu hình

Những dấu hiệu mà dựa vào chúng để luận giải về nguồn gốc khoáng vật gọi là *dấu hiệu sinh thành*. Chúng phản ánh nguồn gốc khoáng vật và tổ hợp khoáng vật. Nghiên cứu mẫu đá và quặng trước hết cần ghi nhận màu sắc, hình dạng, kích thước khoáng vật và sự ghép của chúng trong tập hợp khoáng vật.

Một dấu hiệu quan trọng đó là kiến trúc của tập hợp khoáng vật. Kiến trúc của tập hợp khoáng vật rất khác nhau đối với từng loại đá. Đối với đá xâm nhập, pegmatit, cát kết có kiến trúc hạt (hạt thô, trung bình, hạt nhỏ). Đá biến chất đặc trưng bởi kiến trúc tấm kết tinh. Đá biến chất trao đổi có kiến trúc hỗn hợp. Đặc biệt đối với pegmatit có kiến trúc graphic đặc trưng...

Dấu hiệu sinh thành của khoáng vật rất nhiều, song có một số dấu hiệu rất đặc trưng. Dựa vào chúng có thể xác định ngay khoáng vật được thành tạo trong quá trình địa chất nào, thuộc giai đoạn nào của quá trình, thuộc tổ hợp cộng sinh khoáng vật nào và nhiệt độ thành tạo của nó. Những dấu hiệu này gọi là ***dấu hiệu tiêu hình***, còn khoáng vật đặc trưng cho quá trình địa chất tạo khoáng được gọi là ***khoáng vật tiêu hình***.

Ví dụ: Polucit (Cs, Na)$[AlSi_2O_6]$. $0{,}5H_2O$ có thể được coi là khoáng vật tiêu hình, được thành tạo trong giai đoạn cuối của quá trình pegmatit. Theo Ferxman A.E, dấu hiệu tiêu hình xuất hiện khi có sự thay đổi về thành phần hoá học, hàm lượng nguyên tố đồng hình, hình dạng tinh thể hoặc các biến thể đa hình, chính xác hơn, là những đặc điểm về hình thái. Tất cả những đặc điểm về tinh thể của khoáng vật, hình dạng tinh thể, trạm trổ bề mặt tinh thể của khoáng vật, đặc điểm song tinh... là những dấu hiệu tiêu hình. Ngoài ra tính chất vật lý, thành phần hoá học, cũng đặc trưng cho dấu hiệu tiêu hình. Sự biến đổi tính chất vật lý, thành phần hoá học phụ thuộc vào điều kiện thành tạo chúng.

Sự biến đổi điều kiện hoá lý thành tạo khoáng vật, ví dụ, biến đổi thành phần của môi trường dẫn đến biến đổi thành phần khoáng vật được thể hiện bằng màu sắc của chúng. Sphalerit là một ví dụ điển hình về dấu hiệu tiêu hình: thường thường

sphalerit có màu nâu, nhưng sphalerit nhiệt độ cao, giàu sắt có màu đen, còn sphalerit có màu vàng nhạt hoặc không màu, chứa Cd, không chứa Fe, đặc trưng cho sphalerit nhiệt độ thấp. Do đó theo màu sắc của sphalerit có thể xác định thành phần và nhiệt độ thành tạo của nó một cách tương đối.

Màu sắc của granat cũng phụ thuộc vào thành phần và điều kiện thành tạo của chúng.

Pyrop giàu Mg, Al có màu đỏ chói đặc trưng cho kimberlit.

Almandin giàu Fe, Al có màu đỏ tím đặc trưng cho đá phiến kết tinh và gneis.

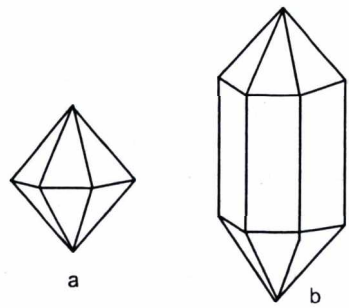
Uwarovit chứa Cr có màu xanh lục tươi chỉ gặp trong loại đá siêu mafic cùng với cromit.

Khoáng vật tiêu hình điển hình nhất là tourmalin. Tourmalin đen, giàu Fe gặp trong nhiều mạch pegmatit, chủ yếu trong pegmatit muscovit. Tourmalin chứa Li, có màu hồng chỉ đặc trưng cho pegmatit kim loại hiếm chứa khoáng vật Li, hiếm hơn, khoáng vật chứa Cs, khoáng vật Ta, Nb.

Hình dạng của tinh thể khoáng vật cũng là dấu hiệu tiêu hình quan trọng. Tinh thể casiterit trong mạch pegmatit thường có dạng lưỡng tháp, còn casiterit trong mạch nhiệt dịch có dạng lăng trụ - tháp (Xem Hình 3.4).

Thạch anh nhiệt độ cao trong đá magma có dạng lưỡng tháp, không có đơn hình trụ góc hoặc có, nhưng rất hiếm. Còn thạch anh trong tinh đám hoặc trong mạch "anpi" có dạng lăng trụ kéo dài. Hình dạng của tinh thể calcit cũng thay đổi theo nhiệt độ. (Hình 3.3).

Mỗi khoáng vật thành tạo trong khoảng nhiệt độ nhất định. Thạch anh nhiệt độ thấp (α - thạch anh) kết tinh ở nhiệt độ thấp hơn 573°. Do đó những khoáng vật khác thành tạo đồng thời với nó hoặc sau nó, tất nhiên phải kết tinh ở nhiệt độ thấp hơn 573°C. Những khoáng vật mà dựa vào chúng có thể luận giải về nhiệt độ thành tạo của chúng gọi là nhiệt kế khoáng vật học.



Hình 6.2. **Tinh thể thạch anh**
a - Trong đá magma; b - Trong mạch anpi

Biến thể đa hình của thạch anh:

$$\alpha \text{ - thạch anh} \xrightleftharpoons{573^{\circ}C} \beta\text{- thạch anh} \xrightleftharpoons{870^{\circ}C} \beta\text{-tridymit} \xrightleftharpoons{1470^{\circ}C} \beta \text{ - cristobalit} \xrightleftharpoons{1710^{\circ}C}$$

dung thể.

1.2.2. Thế hệ khoáng vật

Theo quan hệ xuyên cắt giữa các khoáng vật có thể xác định thứ tự thành tạo của chúng. Một khoáng vật có thể xuất hiện nhiều lần trong quá trình tạo khoáng, có nghĩa là có nhiều thế hệ.

Khoáng vật của các thế hệ khác nhau thường được phân biệt theo thành phần hoá học và dấu hiệu bên ngoài: Mầu, kích thước hạt, hình dạng...

Thạch anh của thế hệ sớm thường có màu xám, còn thế hệ thạch anh muộn có màu trắng. Hình dạng, độ trong suốt của chúng khác nhau.

Một dấu hiệu quan trọng xác định thứ tự thành tạo khoáng vật là mức độ giới hạn các hạt của chúng - *mức độ tự hình*. Dấu hiệu này thường đặc trưng cho quá trình kết tinh khoáng vật của đá magma. Ở dưới sâu, khi magma nguội lạnh chậm thì các khoáng vật bắt đầu kết tinh. Những khoáng vật kết tinh đầu tiên từ magma là những khoáng vật có nhiệt độ thành tạo cao. Chúng phát triển tự do trong magma lỏng và vì vậy chúng có dạng tinh thể đẹp, có nghĩa là có dạng *tự hình*. Sau đó khối lượng chính của magma được kết tinh, khi mà đồng thời xuất hiện nhiều trung tâm kết tinh. Các tinh thể lớn lên lấp đầy khoảng không gian tự do và tạo nên loại đá có cấu tạo dạng hạt. Các khoáng vật lúc này có dạng *nửa tự hình*. Các khoáng vật lấp đầy khoảng trống giữa các khoáng vật thành tạo trước, không có hình dạng đặc trưng - Đó là những khoáng vật *tha hình*.

Mức độ tự hình của khoáng vật trong tự nhiên rất khác nhau. Trên hình 3.8 (Chương 3) thấy rõ, apatit và biotit là khoáng vật tự hình. Amphibol có đường giới hạn rõ nét hơn, có nghĩa là amphibol tự hình hơn plagioclas. Còn plagioclas lại tự hình hơn orthoclas. Thạch anh là khoáng vật tha hình vì nó không có mặt giới hạn rõ ràng.

2. CÁC HỆ HOÁ LÝ CÂN BẰNG CỦA MÔI TRƯỜNG TẠO KHOÁNG

Theo định nghĩa, khoáng vật là vật rắn đồng thể gặp trong tự nhiên với thành phần hoá học xác định (nhưng không cố định) và với sự sắp xếp nguyên tử theo một trật tự cao. Trật tự cao đó làm cho trạng thái rắn kết tinh khác biệt trạng thái khí, lỏng và trạng thái vô định hình.

Trong trạng thái khí các nguyên tử, phân tử chuyển động tự do và hỗn độn. Chất khí có thể bao gồm những phân tử, nhóm phân tử; những tập hợp nguyên tử này khá phổ biến.

Trạng thái lỏng có thể coi như trung gian giữa hai trạng thái rắn và khí. Trong trạng thái lỏng các nguyên tử, phân tử sắp xếp trật tự hơn nhiều so với trong chất khí. Có thể thấy các phân tử hay nhóm nguyên tử (sắp xếp theo trật tự tầm gần) dịch chuyển qua lại từ chỗ này qua chỗ khác.

Tập tính của vật rắn, lỏng, khí dưới những điều kiện thay đổi của các thông số như nhiệt độ và áp suất thường biểu diễn bằng giản đồ trạng thái (còn gọi là giản đồ cân bằng pha).

2.1. Quy tắc pha

2.1.1. Khái niệm về hệ, pha, cấu tử

Mọi đối tượng vật chất đều gồm một số lượng lớn hạt (nguyên tử hay phân tử) được gọi là *hệ vĩ mô* hay *hệ nhiệt động* gọi tắt là *hệ.* Tất cả các dấu hiệu vĩ mô đặc trưng cho hệ và mối quan hệ của nó với các vật bao quanh gọi là các thông số vĩ mô hay thông số nhiệt động; thí dụ áp suất, nhiệt độ là những thông số cường tính, chúng không phụ thuộc khối lượng hay số hạt trong hệ còn thể tích, năng lượng là những thông số quảng tính, chúng tỷ lệ với khối lượng và số hạt trong hệ.

Tập hợp các thông số độc lập xác định trạng thái của hệ.

Hệ cô lập là hệ không trao đổi năng lượng và vật chất với vật bên ngoài.

Hệ kín là hệ có thể trao đổi năng lượng mà không trao đổi vật chất với vật bên ngoài.

Hệ bao gồm một hay nhiều pha. *Pha bao gồm các phần đồng thể của hệ có cùng tính chất lý, hoá. Giữa các pha có bề mặt phân cách, qua bề mặt này mọi tính chất thay đổi nhảy vọt.*

Thí dụ một loại đá (một hệ) thường gồm nhiều pha khoáng vật; tất cả các tinh thể olivin của hệ là pha olivin, các tinh thể plagioclas là pha plagioclas, v.v... Ngoài ra có thể bắt gặp pha nóng chảy và pha khí gồm H_2O, CO_2 và CO. Một hỗn hợp khí bất kỳ luôn luôn tạo thành hệ một pha (các chất khí có tính tan lẫn vào nhau không hạn chế ở áp suất không lớn).

Hỗn hợp tan vào nhau hoàn toàn của hai (hay nhiều) chất lỏng, của một chất rắn và một dung môi, của hai chất rắn (tạo nên dung dịch rắn) cũng là hệ một pha. Hỗn hợp hai chất không tan vào nhau như dấm và dầu là hệ hai pha. Một chất có thể tạo nên một hệ gồm pha hơi, pha lỏng và các pha tinh thể (mỗi biến thể đa hình là một pha tinh thể).

Số *cấu tử* của hệ là số tối thiểu các hợp phần hay các chất hoá học cần để tạo nên các pha bất kỳ của hệ. Thí dụ trong hệ nước – sunfat đồng có thể có năm chất hoá học khác nhau:

$CuSO_4.5H_2O$ $CuSO_4.3H_2O$ $CuSO_4.H_2O$ $CuSO_4$ và H_2O.

Khi dùng quy tắc pha của Gibbs ta phải coi hệ này chỉ tạo bởi hai cấu tử $CuSO_4$ và H_2O. Thành phần của mọi pha bất kỳ có thể có trong hệ đều được cho bởi phương trình:

$$CuSO_4 + xH_2O \Leftrightarrow CuSO_4.xH_2O.$$

Tóm lại, số cấu tử của hệ nước sulfat đồng là hai.

Một thí dụ khác, hệ biểu diễn bằng phương trình:

$$CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2.$$

Tuy có ba chất hoá học khác nhau nhưng hệ chỉ gồm hai cấu tử, vì thành phần của một pha bất kỳ có thể có bao giờ cũng biểu diễn được bằng một tỷ lệ giữa hai cấu tử CaO và CO_2.

Nói chung, trong hệ có N chất hoá học khác nhau, nếu giữa chúng có n phản ứng hoá học thì số cấu tử của hệ sẽ bằng N–n.

2.1.2. Trạng thái cân bằng

Định nghĩa: Trạng thái cân bằng có hai thuộc tính:

a- Một hệ ở trạng thái cân bằng thì mọi tính chất của nó đều không đổi theo thời gian.

b- Một hệ ở trạng thái cân bằng sẽ trở lại như cũ sau khi chịu một tác động từ ngoài, khiến một vài thông số của nó nhất thời thay đổi giá trị trước khi vãn hồi giá trị nguyên thuỷ.

Hai thuộc tính trên đều được xem như tiêu chí để xét trạng thái của một hệ.

Ví dụ, một tinh thể kim cương ở điều kiện khí quyển luôn bảo tồn tính chất của nó (thoả mãn tiêu chí a), sau khi bị nung nhẹ đến một nhiệt độ nào đó rồi để nguội nó sẽ trở lại với những giá trị của các thông số (nhiệt độ, kích thước v.v...) riêng như trước khi nung.

Điều này cũng đúng đối với một biến thể khác của carbon, đó là graphit.

Trong khi đó, nhiều hệ khác không ở trạng thái cân bằng. Một hệ nào đó có gradien nhiệt độ, áp suất hay thành phần, thì nó sẽ thay đổi nhằm loại trừ các gradien ấy, chừng nào còn có thay đổi hệ sẽ còn mất cân bằng.

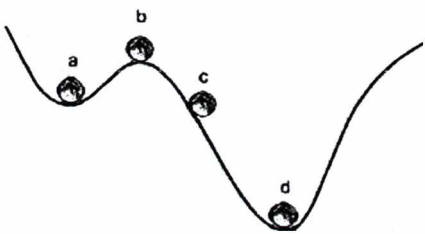
Cân bằng bền và cân bằng giả bền [8]

Vị trí của quả cầu tại a và d khác nhau về độ cao. Tại a quả cầu ở vị trí cân bằng, tức là thoả mãn cả hai điều của định nghĩa (hình 6.3).

Nó sẽ ở lại đó mãi; nếu bị tác động bởi một lực không quá lớn, không đủ để phá vỡ trạng thái cân bằng của nó, thì sau khi lực tác động dừng lại quả cầu lại trở về vị trí

cũ. Tuy vậy, vị trí a chưa đạt đến trạng thái với thế năng thấp nhất, nên nó là vị trí *cân bằng giả bền.*

Nếu ngoại lực đủ mạnh khiến quả cầu bị đẩy qua vị trí b, rồi lăn xuống vị trí d, vị trí *cân bằng bền* với thế năng thấp nhất. Trong lúc trượt dốc quả cầu qua vị trí c; ở đó quả cầu (hệ) được gọi là *không bền*. Tại b, rất có thể quả cầu dừng lại và đây là trường hợp của hệ *cân bằng không bền*.



Hình 6.3. **Các trạng thái cân bằng trên bốn vị trí của quả cầu:**
a) cân bằng giả bền;
b) và c) không bền;
d) cân bằng bền.
(Theo Dana J.D., 1993)

Một biến thể chỉ bền vững (ở trạng thái cân bằng bền) khi nó ở trong những điều kiện đặc trưng của trạng thái. Điều kiện thay đổi, dạng bền vững của vật chất sẽ đổi khác.

Ở điều kiện trên mặt đất, dù bền vững kim cương chỉ ở trạng thái cân bằng giả bền. Nhưng ở điều kiện nhiệt độ và áp suất rất cao, giống như nơi kim cương đã sinh thành dưới sâu trong lòng đất thì nó trở nên biến thể bền vững (trạng thái cân bằng bền).

Thế hoá

Trạng thái cân bằng bền đặc trưng bằng những điều kiện xác định. Hình 6.4 cho thấy:

Ở $-5^{o}C$ nước trở nên không bền và giải phóng năng lượng để trở thành nước đá.

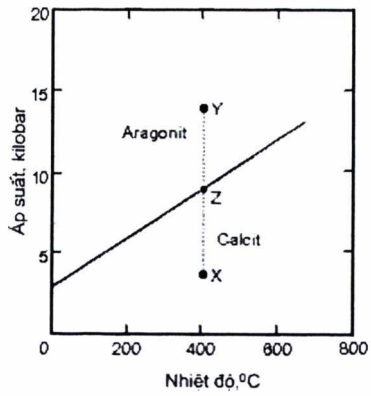
Ở $+5^{o}C$ nước đá trở nên không bền và cũng giải phóng năng lượng để hoá lỏng.

Để xác định phương hướng cho một thay đổi hoá học trong hệ, cần phải đưa ra khái niệm về thế hoá (μ) của các cấu tử. Thế hoá tương tự điện thế, bằng cách đo thế hoá các cấu tử tại các phần khác nhau của hệ, có thể xác định khuynh hướng vận động của vật chất. Các cấu tử luôn dịch chuyển từ vùng với thế hoá cao sang vùng có thế hoá thấp; sao cho toàn hệ tiếp cận giá trị thấp nhất của trạng thái năng lượng.

Đại lượng thế hoá (do Gibbs đề xuất) là số đo của sự biến thiên nội năng hoặc năng lượng tự do theo sự biến thiên của lượng cấu tử trong hệ.

Hình 6.4. **Các dạng bền vững của nước ở điều kiện áp suất khí quyển. Ở điều kiện áp suất khí quyển dạng bền vững của H_2O ở T=+5°C là nước, ở T=-5°C là nước đá**
(theo Dana J.D., 1993).

Trong cốc nước muối, cấu tử NaCl có mặt ở cả pha rắn lẫn pha lỏng: một lượng muối lớn trong cốc được giữ ở nhiệt độ ổn định. Muối sẽ tan dần vào nước và chỉ dừng lại khi dung dịch muối đã trở nên bão hoà. Thế hoá của NaCl trong tinh thể là μ, trong dung dịch là μ', lúc đầu μ' nhỏ hơn μ, chất NaCl chuyển từ tinh thể sang dung dịch càng nhiều càng làm tăng μ' và chỉ dừng lại khi μ' đạt giá trị của μ, nghĩa là khi thế hoá của cấu tử NaCl trong hai pha cân bằng nhau.



Hình 6.5.
Biểu đồ cân bằng pha của hệ $CaCO_3$
(theo Dana J.D., 1993).

Nếu dung dịch muối quá bão hoà trong cốc, thế hoá μ' của NaCl trong dung dịch cao hơn giá trị μ. Quá trình dịch chuyển vật chất sẽ tự xảy ra theo chiều ngược lại, từ pha lỏng sang pha rắn, và chỉ dừng lại khi μ' đã giảm xuống bằng μ.

Ở nhiệt độ và áp suất xác định thế hoá μ của cấu tử NaCl trong pha tinh thể có một giá trị nhất định. Hệ được coi là đang ở trạng thái cân bằng pha (còn gọi là trạng thái cân bằng) khi hệ đã có cân bằng về nhiệt, về cơ và về thế hoá.

Tương quan thế hoá của cấu tử $CaCO_3$ trong pha calcit (μc) và trong pha aragonit (μa) ở nhiệt độ và áp suất khác nhau có thể lấy ra từ giản đồ trạng thái (hình 6.5).

Tại điểm X nằm trong trường bền vững của calcit μc thấp hơn μa, và vật chất sẽ chuyển từ pha aragonit sang pha calcit cho đến khi pha aragonit biến mất.

Tại điểm Y, xảy ra sự dịch chuyển ngược vì μa thấp hơn μc. Tại điểm Z đại lượng thế hoá ở cả hai pha *bằng nhau*; ở đây không gặp sự dịch chuyển vật chất và cả hai pha sẽ ở vào trạng thái cân bằng.

Để biểu diễn tương quan calcit–aragonit, phương trình phản ứng hoá học được quy ước viết như sau:

$$CaCO_3 \rightarrow CaCO_3$$
$$\text{aragonit} \quad \text{calcit}$$

tức là hướng phát triển từ trái sang phải; sự chênh lệch về $\mu CaCO_3$ giữa aragonit (a) và calcit (c) $\Delta\mu CaCO_3$ được viết như sau:

$$\Delta\mu CaCO_3 = \mu c - \mu a$$

Trên hình 6.5 có:

a- Tại điểm X: $\Delta\mu\ CaCO_3 < 0$

b- Tại điểm Y: $\Delta\mu\ CaCO_3 > 0$

c- Tại điểm Z: $\Delta\mu\ CaCO_3 = 0$

Phương trình c- biểu diễn điều kiện chủ yếu của cân bằng hoá học.

Thế hoá là hàm trạng thái của hệ. Điều đó có nghĩa là thế hoá của cấu tử bất kỳ i (μi) có một giá trị xác định nếu cho trước các đại lượng áp suất, nhiệt độ và tổng thành phần của hệ. Thí dụ tại điểm X (hình 6.5) các thế hoá μc và μa có giá trị xác định.

Để làm thay đổi hai đại lượng thế hoá này chỉ có cách là biến đổi *trạng thái* của hệ, tức là biến đổi nhiệt độ, áp suất hay là đưa các cấu tử khác vào hệ.

Năng lượng tự do và thế hoá

Thông thường, pha hay hệ bao gồm nhiều cấu tử và cần phải xem xét tính chất nhiệt động học của pha (hay hệ) như một tổng thể, mà không phải tính chất của từng cấu tử riêng biệt. Tổng thế hoá của tất cả các cấu tử nhân phân tử lượng (mol) của mỗi cấu tử là năng lượng tự do (năng lượng Gibbs) của pha (hệ):

$$G_{tổng} = \sum \mu_i n_i$$

với μ_i là thế hoá của cấu tử i, n_i là số mol của cấu tử i.

Thí dụ, đối với dung dịch rắn olivin gồm n_1 mol Mg_2SiO_4 (forsterit) và n_2 mol Fe_2SiO_4 (fayalit), năng lượng tự do của pha olivin

$$G_{tổng} = n_1\mu_{fo} + n_2\mu_{fa}$$

Từ đó, đối với pha một cấu tử ta có $G = \mu n$ nên $\mu = G/n$

Như vậy, đối với pha một cấu tử thì thế hoá của nó tính bằng năng lượng tự do của một mol thuộc cấu tử ấy.

Xác định giá trị tuyệt đối của năng lượng tự do của pha hay thế hoá của cấu tử là điều không làm được và không cần thiết. Nếu lấy Ga ký hiệu cho năng lượng tự do của một mol pha a và μ_i thế hoá cấu tử i trong pha a, nếu a chỉ gồm một cấu tử i, ta có:

$$G_a = \mu_i$$

Bởi vì điều kiện để một phản ứng đạt cân bằng (với số lượng nguyên tử ở hai vế bằng nhau) là giá trị thế hoá như nhau, chỉ cần biết *độ chênh lệch* của giá trị μ thuộc các cấu tử, chất phản ứng và sản phẩm của phản ứng, để có thể xác định xem phản ứng diễn biến từ phải sang trái hay ngược lại.

2.1.3. Quy tắc pha của Gibbs

Số lượng các pha cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng không phải là vô hạn. Số chất cùng thành tạo sau một phản ứng, hoặc số khoáng vật cùng có mặt trong một tổ hợp (một loại đá) v.v... là một số hữu hạn. Số pha này được hạn định bởi quy tắc pha của Gibbs. Quy tắc thiết lập mối quan hệ giữa số cấu tử k, số pha n với số bậc tự do f của một hệ đã cho:

$$f = k + 2 - n.$$

Đây là *hệ thức cân bằng pha* hay *quy tắc pha của Gibbs.* Số bậc tự do f chính là thông số nhiệt động có thể thay đổi trong phạm vi đáng kể mà không phá hỏng cân bằng pha.

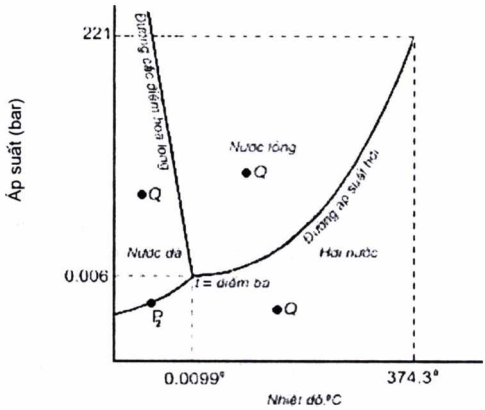
Hình 6.6 là giản đồ trạng thái của nước. Ba *đường cân bằng pha* phân cắt từng vùng cho các pha khác nhau của nước: rắn, lỏng, khí. Hệ chỉ chứa cả ba pha một lúc khi nó ở trạng thái ứng với điểm t (T = 0,0099°C và P = 0,006 bar) ứng với điểm này số cấu tử k = 1, số pha n = 3, hệ thức cân bằng pha viết thành:

$$f = 1 + 2 - 3 = 0.$$

Từ đó, khi ba pha cùng tồn tại trong một hệ một cấu tử thì số bậc tự do f = 0 .

Điểm t (điểm ba pha) này gọi là *điểm không biến*.

Nếu hệ ở trạng thái ứng với điểm bất kỳ nằm trên đường cân bằng pha, hệ sẽ chứa hai pha.



Hình 6.6
Biểu đồ cân bằng pha của hệ H_2O.
(theo Dana J.D., 1993).

Ví dụ, tại P_1 hệ chứa nước và nước đá, tại P_2 nước đá và hơi nước; ta có n = 2, k = 1, suy ra:

$$f = 1 + 2 - 2 = 1.$$

Đây là *hệ một biến*, có thể thay đổi một thông số, hoặc nhiệt độ T hoặc áp suất P, trong phạm vi đáng kể mà không làm số pha thay đổi.

Trạng thái ứng với điểm nằm ngoài đường cân bằng pha, ví dụ các điểm Q, là trạng thái chỉ có một pha p = 1, k = 1, cho thấy:

$$f = 1 + 2 - 1 = 2$$

và đây là *hệ hai biến*.

Nhận xét:

a. Khi số bậc tự do là nhỏ nhất: f = 0, theo quy tắc pha của Gibbs f = k + 2 – p thì 0 = k + 2 – p hay là

$$k + 2 = p.$$

Điều này chứng tỏ k + 2 là số lượng lớn nhất các pha cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng.

b. Trong nhiều trường hợp hệ được khảo sát ở điều kiện áp suất không đổi. Khi đó P không được coi là biến nữa và hệ thức cân bằng pha trở thành:

$$f = k + 1 - n.$$

2.1.4. Quy tắc pha khoáng vật học

Khoáng vật bắt gặp trong tự nhiên có thể có nhiều tập hợp vững bền trong những khoảng nhiệt độ và áp suất khá rộng. Các hệ cân bằng chứa các khoáng vật này có hai bậc tự do (T và P); f = 2. Hệ thức cân bằng pha viết thành:

$$2 = k - n + 2 \text{ hay } k = n.$$

Đây là *quy tắc pha khoáng vật học* (Goldschmidt đề xướng năm 1912). Như vậy, ở nhiệt độ T và áp suất P bất kỳ, số lượng lớn nhất của các khoáng vật có mặt cùng trong một loại đá bằng số cấu tử tạo nên các khoáng vật này.

Chẳng hạn:

a. Mỗi loại đá (mỗi hệ) chứa một cấu tử SiO_2 thì chỉ có một khoáng vật (một pha) trong số năm biến thể đa hình của dioxit silic.

b. Nếu trong một loại đá có mặt hai cấu tử $NaAlSiO_4$ và SiO_2 thì nó chỉ chứa hai trong số bốn khoáng vật cho bởi hai cấu tử này:

nephelin $Na[AlSiO_4]$, jadeit $NaAl[SiO_3]_2$, albit $Na[AlSi_3O_8]$ và thạch anh SiO_2.

c. Một loại đá bất kỳ chứa ba cấu tử MgO, Al_2O_3 và SiO_2 chỉ có thể chứa ba trong số 14 khoáng vật tạo bởi các cấu tử này.

d. Số lượng khoáng vật trong một loại đá không thể lớn hơn tám (n=8); vỏ Trái Đất có tám nguyên tố thường gặp (k = 8) là: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K và Mg. Thật ra, trong các nguyên tố này một số cặp có khả năng thế chân nhau trong các dung dịch rắn. Hai nguyên tố của mỗi cặp phải coi là một cấu tử độc lập như Na và Ca, Al và Si, Fe và Mg. Vậy số khoáng vật có thể có trong một loại đá còn nhỏ hơn nữa.

2.2. Giản đồ trạng thái

Trong quá trình chuyển pha, dù từ thể lỏng sang thể rắn hay ngược lại, từ rắn sang lỏng, thành phần của các pha và mối quan hệ giữa chúng được thể hiện trên giản đồ trạng thái như một hàm của nhiệt độ và áp suất.

Những luận giải dưới đây sẽ chú trọng nhiều đến những giản đồ trạng thái liên quan đến pha rắn, một số khác bao hàm dung thể nhiệt độ cao thường dùng trong thạch luận đá magma, một vài giản đồ có quan hệ đến pha lỏng nhiệt độ thấp thường gặp trong quá trình kết tủa hoá học dưới biển.

2.2.1. Hệ một cấu tử

Các trạng thái cân bằng pha của hệ một cấu tử có thể biểu diễn bằng đồ thị với hệ trục toạ độ T và P. Nhiệt độ và áp suất là các thông số ảnh hưởng tới cân bằng pha trong hệ một cấu tử (xem hình 6.7).

Khi f = 0, hệ có số pha cực đại (là ba) cân bằng với nhau. Trên giản đồ, trạng thái cân bằng này ứng với một điểm xác định.

Khi f = 1 hệ có hai pha cân bằng. Nếu một trong hai thông số T và P được chọn làm biến độc lập, biến còn lại sẽ phụ thuộc vào biến độc lập bằng các đường cong có tên gọi là *đường cân bằng pha*. Mỗi điểm trên đường cong này ứng với trạng thái của hệ khi có hai pha cân bằng nhau.

Mọi điểm tại miền cùng một phía của đường cân bằng pha (*trường bền vững* của một pha) sẽ ứng với các trạng thái khác nhau của một pha. Giá trị T và P có thể biến thiên trong khoảng rộng hẹp khác nhau tuỳ diện tích của trường, hệ vẫn giữ nguyên pha bền vững của nó. Hệ sẽ chuyển pha này thành pha kia nếu sự biến thiên của cặp giá trị T và P khiến hệ vượt ranh giới giữa hai miền, từ một điểm nằm trong miền này sang một điểm nằm trong miền kia.

Những giản đồ trạng thái đề cập dưới đây đều mô tả trường bền vững của các biến thể đa hình trong khuôn khổ các hệ hoá học, hay hàm của áp suất và nhiệt độ [11].

Hình 6.7.a có trường bền vững của các pha carbon; kim cương và graphit là hai biến thể thường gặp. Trường bền vững của kim cương chiếm vùng áp suất cao của giản đồ và vươn ra vùng nhiệt độ cao ở một giá trị áp suất nhất định (đến 4.000^0 K ở áp suất 150 kilobar). Graphit bền vững ở vùng nhiệt độ trải rộng nhưng ở vùng áp suất tương đối thấp.

Kim cương có cấu trúc tinh thể xếp chặt của nguyên tử carbon với tỷ khối lớn hơn so với của graphit gần 36%. Sự biến chuyển đa hình kim cương–graphit và ngược lại là quá trình biến đổi cấu trúc. Trong sự chuyển đổi ấy có sự phá bỏ liên kết hoá học và sự sắp xếp lại cấu trúc tinh thể. Quá trình này đòi hỏi một năng lượng đối ứng rất lớn. Ở điều kiện nhiệt độ và áp suất bình thường của khí quyển graphit là biến thể bền vững về mặt nhiệt động học, trong khi kim cương tuy cũng rất bền vững vẫn chỉ là giả bền.

Hình 6.7b là giản đồ trạng thái của ba biến thể đa hình của Al_2SiO_5: andalusit, silimanit và disten.

Do disten chiếm trường áp suất cao của giản đồ, biến thể này được coi là cấu trúc chặt nhất của Al_2SiO_5. Số phối trí của nguyên tử Al (gồm hai loại Al_I và Al_{II}) trình bày ở bảng 6.1.

Bảng 6.1. **So sánh số phối trí của nhôm trong Al_2SiO_5**

	Số phối trí khác nhau của nhôm	
Khoáng vật	**Al_I**	**Al_{II}**
Disten	6	6
Andalusit	5	6
Silimanit	4	6

Kết quả so sánh từ bảng trên cho thấy nếu disten có cấu trúc chặt nhất là bởi vì cả hai loại nguyên tử nhôm của nó đều có số phối trí 6 (cao nhất).

Giản đồ có hai hệ thống đường cân bằng pha (R và H) và là kết quả của hai thực nghiệm độc lập. Sự sai khác giữa hai hệ thống đường cong cho thấy những khó khăn của thực nghiệm khi xác định các đường biên giữa các miền; những trì trệ trong các phản ứng chuyển pha gây nên sự có mặt của một pha giả bền trong miền riêng của một pha khác. Hệ đường cong ứng với điểm H là công trình (Bohlen và nnk, 1991) mới hơn.

Trong thực nghiệm nghiên cứu trường bền vững của ba biến thể đa hình Al_2SiO_5, nguyên liệu có độ tinh khiết rất cao đã được sử dụng. Ví dụ, để xác định đường cân bằng pha disten – silimanit, người ta đã sử dụng nguyên liệu disten (xem hình 6.7b), vị trí của đường cong này được xây dựng trên cơ sở sự xuất hiện đầu tiên của silimanit cùng với sự tiêu hao của disten khi tăng nhiệt độ; hay là bằng những dấu hiệu đầu tiên của phản ứng ngược silimanit – disten với sự giảm nhiệt độ.

Sản phẩm của các phản ứng được thẩm định bằng nhiễu xạ tia X và hiển vi phân cực. Do những khó khăn về kỹ thuật của thực nghiệm như đã nói, đường cân bằng pha xây dựng trên những cặp giá trị P và T có thể trở thành các đới phản ứng khá rộng, thay vì những đường cong thanh mảnh.

Một biến thể bất kỳ của Al_2SiO_5 có thể bắt gặp trong đá biến chất thuộc mọi niên đại địa chất, kể cả Tiền Cambri sớm. Quan sát này chứng tỏ biến thể nhiệt độ cao (hay áp suất cao) thiếu năng lượng cần thiết để biến đổi thành biến thể nhiệt độ (hay áp suất) thấp hơn và bền vững ở điều kiện khí quyển. Mặc dầu vậy, trong nhiều đá biến chất chứa Al_2SiO_5 khác, đã quan sát thấy riềm phản ứng

của silimanit quanh hạt disten,

của disten quanh hạt silimanit,

của andalusit quanh hạt silimanit,

của disten quanh hạt andalusit.

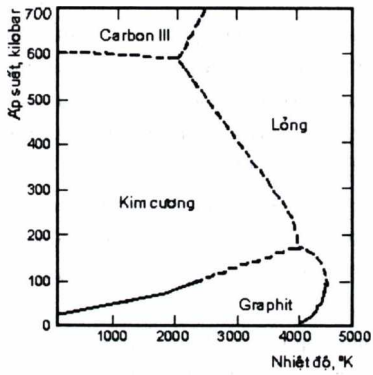
Hình 6.7c biểu diễn giản đồ trạng thái các pha trong hệ SiO_2. Mọi đường cân bằng pha giữa các thể rắn (trừ đường cong giữa thạch anh nhiệt độ thấp và thạch anh nhiệt độ cao) đều tương ứng với sự chuyển pha có kèm biến đổi cấu trúc tinh thể.

Thạch anh nhiệt độ thấp là pha SiO_2 trong đá magma, đá biến chất và đá trầm tích, phản ánh nhiệt độ thành tạo chung của chúng là dưới 1.000°C, tridymit và cristobalit tồn tại trong đá núi lửa ở trạng thái giả bền trong khoảng thời gian địa chất lâu dài.

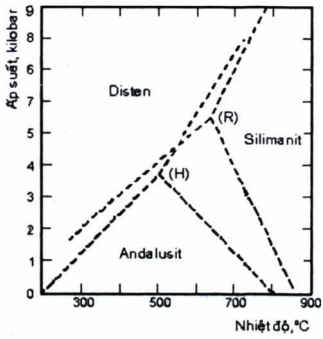
Ở những trường hợp khác, cristobalit và tridymit nguyên sinh biến đổi thành thạch anh nhiệt độ thấp và vẫn giữ hình dạng ban đầu của chúng. Biến đổi giả hình

này gợi ý rằng quá trình biến chất muộn đối với đá núi lửa có lẽ đã cung cấp đủ năng lượng cần thiết cho sự chuyển đổi cấu trúc ấy.

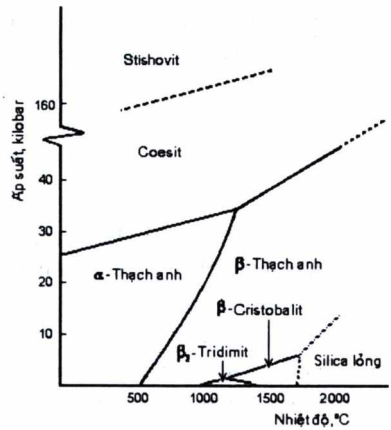
Các biến thể áp suất cao là coesit và stishovit gặp trong thiên thạch và trong đá núi lửa. Coesit còn tạo bao thể trong pyrop của đá biến chất ở Parigi, bắc Italy (Chopin, 1984) và trong kim cương của ống nổ kimberlit (ở độ sâu chừng 170 đến 200km trong manti), ở áp suất khoảng 60-70 kilobar, vùng áp suất mà cả kim cương lẫn coesit cùng bền vững (xem hình 6.7c).



a



b



c

Hình 6.7. **Giản đồ cân bằng pha của các hệ carbon (a), Al_2SiO_5(b) và SiO_2 (c).**
(Theo Dana.J.D, 1993)

Coesit và kim cương cùng tồn tại trong đá biến chất áp suất rất cao quan sát thấy ở miền Đông Trung Quốc (Shutong và nnk, 1992). Hai khoáng vật trên còn bắt gặp cùng với một khoáng vật áp suất cao khác là jadeit;ba khoáng vật ấy được coi là sản phẩm của biến chất áp suất cao.

Stishovit (đối chiếu tỷ trọng của nó 4,35 với tỷ trọng của coesit 3,01 và của thạch anh 2,93) đồng cấu trúc với rutil, đặc trưng bằng số phối trí 6, hình phối trí tám mặt của nguyên tử silic. Trong tất cả các trường hợp còn lại của dioxit silic hay của mọi silicat tìm được trong vỏ Trái Đất thì nguyên tử silic đều có số phối trí bốn và hình phối trí bốn mặt [10].

2.2.2. Hệ hai cấu tử

Khi mọi pha đều cùng một thành phần, giống như đã nói trong trường hợp giản đồ trạng thái một cấu tử, giản đồ gồm hai trục ứng với hai thông số vật lý là nhiệt độ và áp suất. Đối với quan hệ pha trong hệ hai cấu tử, các pha thường chứa các cấu tử ở những tỷ lệ khác nhau. Từ đó giản đồ phải có một trục X dành cho biến số thành phần, trục thứ hai biểu thị sự biến thiên của một trong hai thông số: nhiệt độ và áp suất. Biến số nhiệt độ thường được coi trọng hơn: giản đồ T – X là loại thông dụng.

Nói chung, một khoáng vật nằm trong vùng nhiệt độ tăng dần nó trải qua lần lượt ba trạng thái: rắn – lỏng – hơi và trình tự ngược lại khi nhiệt độ giảm.

Tập tính của một hỗn hợp khoáng vật sẽ không giống nhau khi nhiệt độ biến thiên. Tuỳ thuộc mức độ tương đồng về mạng tinh thể của hai khoáng vật, hệ hai cấu tử tương ứng một trong ba loại giản đồ trạng thái sau:

* Hai khoáng vật tạo loạt đồng hình liên tục ở mọi nhiệt độ khi chúng có mạng tinh thể tương đồng (đồng cấu trúc); các ion có thể đổi chỗ cho nhau mà không làm thay đổi mạng tinh thể. Đó là *dung dịch rắn.*

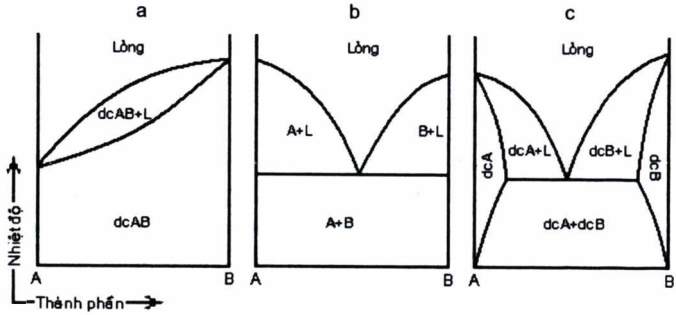
* Hai khoáng vật không tạo loạt đồng hình; hỗn hợp với hai mạng tinh thể khác nhau.

* Trường hợp trung gian; hai khoáng vật tan vào nhau từng phần ở trạng thái rắn (xem hình 6.8 a, b, c).

Một ví dụ điển hình của loại hệ này là hệ plagioclas (xem hình 6.9a). Feldspar này là khoáng vật với thành phần thay đổi từ albit $Na[AlSi_3O_8]$, hay cấu tử Ab, đến anorthit $Ca[Al_2Si_2O_8]$ hay cấu tử An, cùng với sự biến thiên thành phần dung thể nơi plagioclas kết tinh.

Giả thử, có một thể lỏng gồm 60% An, 40% Ab ở nhiệt độ 1600°C. Trong khi nhiệt độ hạ xuống mà chưa tới 1477°C chất lỏng không biến động lắm, ngoài sự thay đổi của một số tính chất như trọng lượng riêng, chỉ số chiết suất v.v... của nó. Tại điểm này trong chất lỏng xuất hiện vi tinh thể giàu An của plagioclas với thành phần cho bởi đường rắn (solidus) là 86% An, 14% Ab. Nhiệt độ hạ tiếp tinh thể plagioclas

giàu An lại tạo thành. Trong trường hợp quá trình hạ giảm nhiệt độ tiến hành hết sức chậm rãi thì những tinh thể sinh sớm có đủ thời gian khuếch tán bớt phần An (chúng đang giàu An) sang thể lỏng (đang trở nên nghèo An hơn). Sau khi trao đổi ion với dung thể, chúng sẽ có thành phần cân bằng với thành phần dung thể, thích hợp với điều kiện nhiệt độ mới.



Hình 6.8. **Biểu đồ cân bằng pha hai cấu tử.**
Hai cấu tử tạo loạt đồng hình liên tục (a),không tạo loạt đồng hình (b) và trường hợp trung gian (c)

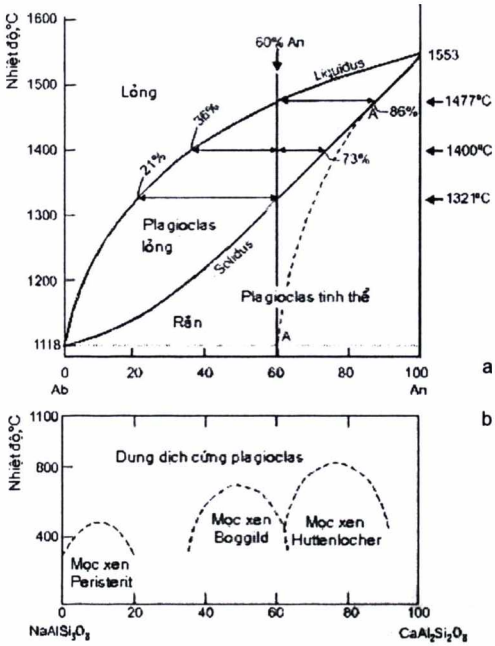
Khi nhiệt độ đạt 1400°C dung thể có thành phần 36% An và tinh thể 73% An. Phản ứng rắn – lỏng tiếp tục, đẩy tới một cân bằng mới về thành phần. Khi thành phần pha rắn đạt hàm lượng ban đầu là 60% An thì pha lỏng biến mất và điều này xảy ra tại nhiệt độ 1321°C. Từ đây thành phần pha tinh thể không đổi nữa dù nhiệt độ hạ tiếp.

Để đạt đến cân bằng về thành phần giữa hai pha rắn-lỏng sau mỗi lần nhiệt độ thay đổi phải có một khoảng thời gian cần thiết. Tuỳ thuộc vào từng hệ, thời gian ấy có thể khác nhau trong một khoảng rộng, nhưng cân bằng không bao giờ xảy đến tức khắc. Ngoài việc duy trì trạng thái trên để có kết tinh cân bằng, có thể xảy ra sự ***kết tinh phân đoạn:*** một khi ra đời, tinh thể được cách ly khỏi phản ứng. Có thể có hai cách thực hiện:

– Tinh thể vừa hình thành lập tức tách khỏi dung thể.

– Tinh thể vừa hình thành với thành phần cho bởi đường rắn liền bị phủ bởi một lớp thành phần khác ra đời ở nhiệt độ thấp hơn chút ít. Các lớp kế tiếp nhau, mỗi lớp ứng với một điểm trên đường rắn; nhưng sau khi hình thành, các lớp khác nhau này không hề bị đồng hoá. Từ đó, ra đời tinh thể có cấu tạo phân đới (xem thêm hình 3.23).

Nhận thấy, nếu vừa hình thành tinh thể được lấy khỏi dung dịch thì đây là cơ sở của kết tinh phân đoạn.



Hình 6.9
Biểu đồ cân bằng pha của plagioclas ở áp suất 1 at, nhiệt độ cao (a) và ở nhiệt độ thấp xuất hiện các vùng gián đoạn (b).

Bây giờ, với cùng dung thể 60% An, cũng hạ nhiệt độ như trước cho tới khi tinh thể đầu tiên tạo thành ở 1477°C với thành phần 86% An. Tiếp tục hạ nhiệt độ, thành phần của thể lỏng sẽ thay đổi theo đường lỏng (liquidus) và hạt tinh thể mới nào hễ sinh thành đều có thành phần cho bởi đường rắn ở một nhiệt độ nào đó. Do đã cách ly khỏi sự tiếp xúc với thể lỏng, những hạt này không thay đổi thành phần nguyên thuỷ. Kết quả là ở nhiệt độ bất kỳ dưới 1477°C thành phần *trung bình* của cả thể rắn thường giàu An hơn, so với trong trường hợp chúng sinh ra do kết tinh cân bằng, tức là giàu An hơn so với điểm tương ứng trên solidus ở nhiệt độ ấy. Chính vì vậy, ở mỗi nhiệt độ dưới 1477°C, phải có một tỷ lệ lớn chất lỏng với thành phần giàu Ab. Bởi vậy, nếu trong quá trình kết tinh cân bằng dung thể cuối cùng sẽ kết tinh hết tại nhiệt độ 1321°C, thì trong sự kết tinh phân đoạn thể lỏng còn tồn tại đến tận cùng, khi thể lỏng sau chót cho albit tinh khiết.

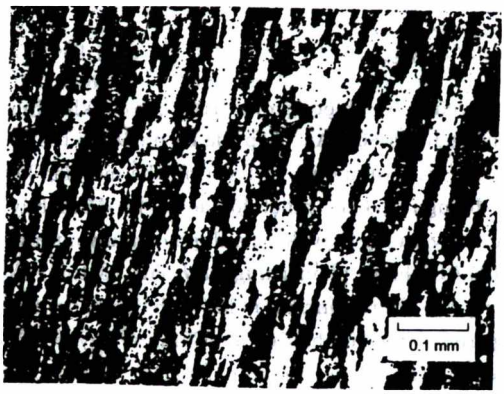
Đây là một điểm quan trọng của kết tinh phân đoạn xét từ góc nhìn thạch luận, vì một dung thể cho trước do kết tinh phân đoạn có thể cho cả loạt các dung thể có thành phần đa dạng hơn, và do đó hình thành hàng loạt đá magma khác nhau, so với trường hợp kết tinh cân bằng.

Đường cong AA xuất phát từ điểm T = 1477°C trên solidus, kết cục ở T = 1118°C và X = 60% An khi thể lỏng tiêu biến. Đó là đường cong được xây dựng trên cơ sở tính toán thành phần trung bình của các tinh thể do kết tinh phân đoạn. Đối với kết tinh cân bằng đường AA sẽ thay thế bằng đường rắn.

Mặc dầu kết quả thực nghiệm ban đầu về nóng chảy và kết tinh cân bằng đã chỉ ra những loạt dung dịch rắn tại vùng nhiệt độ cao trên hình 6.9a, những nghiên cứu chi tiết về sau bằng nhiễu xạ tia X (phương pháp tinh thể đơn) và bằng hiển vi điện tử thấu quang đã cho thấy điều đó không xảy ra ở vùng nhiệt độ thấp.

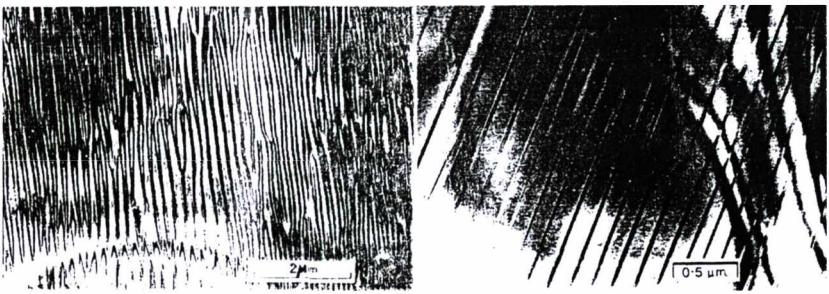
Như đã biết, sự tạo thành dung dịch rắn trong plagioclas liên quan đến hiện tượng thay thế đồng hình giữa các ion khác nhau về hoá trị và về kích thước (bán kính ion Al^{3+} = 0,39Å, ion Si^{4+} = 0,26Å).

Ở nhiệt độ cao, mạng tinh thể giãn nở, biên độ dao động của nguyên tử tăng, hiện tượng khuếch tán nguyên tử xảy ra mạnh mẽ; nguyên tử cỡ lớn dễ dàng chấp nhận vị trí của nguyên tử nhỏ. Nếu tại nhiệt độ thấp sự thay thế lẫn nhau giữa hai ion nào đó vốn hạn chế, thì khi nhiệt độ tăng sự thay thế ấy trở nên dễ dàng. Dung dịch rắn vốn tồn tại ở nhiệt độ cao, rất có thể trở nên kém bền vững ở vùng nhiệt độ thấp.



Hình 6.10. **Cấu tạo perthit trong feldspar kiềm,**
chụp dưới kính hiển vi phân cực.Nicol +

Hiện tượng phân rã dung dịch rắn khi hạ nhiệt độ, mà đặc trưng là K-feldspar dưới dạng cấu tạo perthit (hình 6.10), cũng đã quan sát thấy trong plagioclas (hình 6.11). Trên nền một khoáng vật "chủ" xuất hiện những tinh thể "khách", vốn cùng một pha ở nhiệt độ cao với khoáng vật "chủ". Pha mọc xen này khác về bản chất hoá học, nhưng xét về mặt tinh thể học (về trật tự phân bố) thì chúng gắn bó có quy luật với khoáng vật "chủ".



Hình 6.11. **Hiện tượng phân rã dung dịch rắn ở nhiệt độ thấp trong plagioclas.**
Ảnh chụp dưới kính hiển vi điện tử truyền qua (theo Champness P.E và Lorimer G.W, 1976).

Các biểu đồ trạng thái trên hình 6.9b cho thấy ba miền tinh thể mọc xen tại vùng nhiệt độ dưới 800°C. Theo chiều tăng của hàm lượng anorthit các miền được gọi tên lần lượt như sau [10]:

- miền Peristerit;
- miền mọc xen Bogilld;
- miền mọc xen Hutenlocher.

Hiện tượng mọc xen ở các miền này có một cấp độ cực nhỏ. Chính những vi tinh thể dạng tấm xen nhau, sản phẩm của quá trình phân rã dung dịch rắn, là nguyên nhân chính của hiện tượng tán sắc rực rỡ trên bề mặt tinh thể belomorit (biến thể của oligoclas) và labradorit.

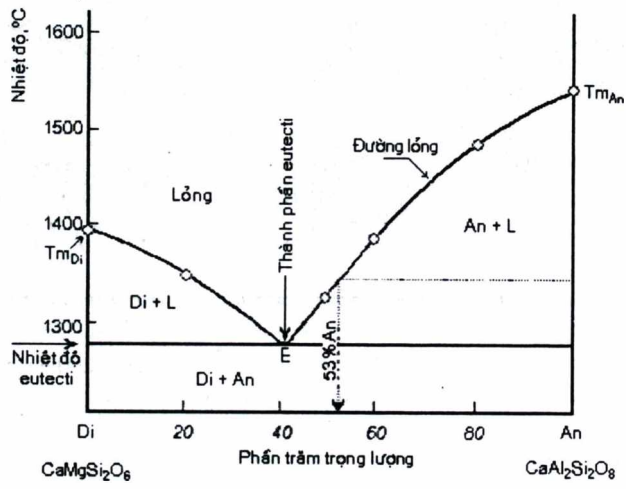
Vi cấu tạo trong vùng peristerit (giữa An_2 và An_{15}) gồm những bản rất mảnh, rõ nét, gần song song với $(0\bar{4}1)$ gây tán sắc ánh sáng trắng cho màu xanh nhạt lấp lánh.

Vi cấu tạo trong labrador với các bản rất mảnh gần song song với nhau gây màu tán sắc đặc biệt.

Giả thử, hệ hai cấu tử bao gồm khoáng vật diopsit $CaMg[Si_2O_6]$ với nhiệt độ nóng chảy 1392°C là cấu tử Di và khoáng vật anorthit $Ca[Al_2Si_2O_8]$ với nhiệt độ nóng chảy 1553°C là cấu tử An (xem hình 6.12). Một thực nghiệm được tiến hành như sau. Hai khoáng vật ở dạng bột trộn với nhau theo nhiều tỷ lệ. Mỗi mẫu được nung nóng riêng biệt và quan sát những diều xảy ra tại các nhiệt độ khác nhau [8].

Ta nhận thấy:

- Tất cả các hỗn hợp dều bắt đầu nóng chảy ở cùng một nhiệt độ, gọi là *nhiệt độ eutecti* 1274°C, tất cả các hỗn hợp đều cho một chất lỏng cùng thành phần: 42% An và 58% Di gọi là *thành phần eutecti.*



***Hình 6.12.* Biểu đồ cân bằng pha của hệ Di – An**

- Khi nhiệt độ vượt quá 1274°C: trong các hỗn hợp với hơn 42% An tất cả diopsit rắn đều tiêu biến, chỉ còn lại thể lỏng và tinh thể anorthit; trong các hỗn hợp với hàm lượng An thấp hơn 42% mọi tinh thể anorthit đều biến mất, chỉ còn thể lỏng và tinh thể diopsit. Như thế, trên 1274°C hai pha cùng tồn tại: thể lỏng và anorthit rắn hoặc thể lỏng và diopsit rắn. Tại chính nhiệt độ 1274°C có ba pha cùng tồn tại cân bằng: anorthit rắn, diopsit rắn và thể lỏng. Vậy ở hệ hai cấu tử này, sự nóng chảy đều xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của cấu tử bất kỳ.

Trong lúc nung một hỗn hợp của tinh thể Di và An, hệ có hai pha và

$$f = k - p + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Điều đó cho thấy để xác định mọi tính chất của hai loại tinh thể chỉ cần chọn một giá trị nhiệt độ (áp suất đã cố định là 1 bar).

Khi giọt chất lỏng đầu tiên xuất hiện hệ sẽ có p = 3 (tinh thể diopsit, tinh thể anorthit, thể lỏng) và f = 0, hệ trở thành ***không biến***.

Trong hệ đẳng áp (P = const), khi p = 3 thì cả nhiệt độ và thành phần đều không đổi. Bởi vậy, mọi hỗn hợp đều nóng chảy ở cùng một nhiệt độ và thể lỏng xuất hiện từ mỗi hỗn hợp đều có chung một thành phần, dù hỗn hợp có tỷ lệ Di: An khác nhau.

Không còn cách nào khác để thoả mãn quy tắc pha.

Ta lấy một hệ hai pha An + L ở nhiệt độ 1350°C. Đường ngang xuất phát từ điểm T = 1350°C phía trục đứng phải nối với một điểm trên đường lỏng. Từ đây, đường thẳng góc hạ xuống trục ngang cắt nó tại điểm ứng với thành phần của pha lỏng: 53% An, 47% Di. Thành phần pha rắn ứng với đầu kia của đường nối: 100% An. Tại mỗi vùng hai pha này hệ có f = 1; khi nhiệt độ được chọn là 1350°C, mọi tính chất của mỗi pha đều cố định.

Như thế, các hỗn hợp với mọi tỷ lệ An: Di trong vùng này đều có chung thành phần của thể lỏng và thể rắn. Nói cách khác, mỗi hỗn hợp bất kỳ của tinh thể anorthit và diopsit có trong thành phần ban đầu hơn 53% anorthit, khi bị đốt nóng tới 1350°C, sẽ tạo nên một thể lỏng với thành phần 53% An, 47% Di và tinh thể anorthit nguyên chất. Những hỗn hợp có anorthit giữa 20% và 53% sẽ hoàn toàn lỏng ở nhiệt độ ấy, và những hỗn hợp có từ 0 đến 20% An sẽ gồm có tinh thể diopsit tinh khiết và thể lỏng thành phần 20% An và 80% Di.

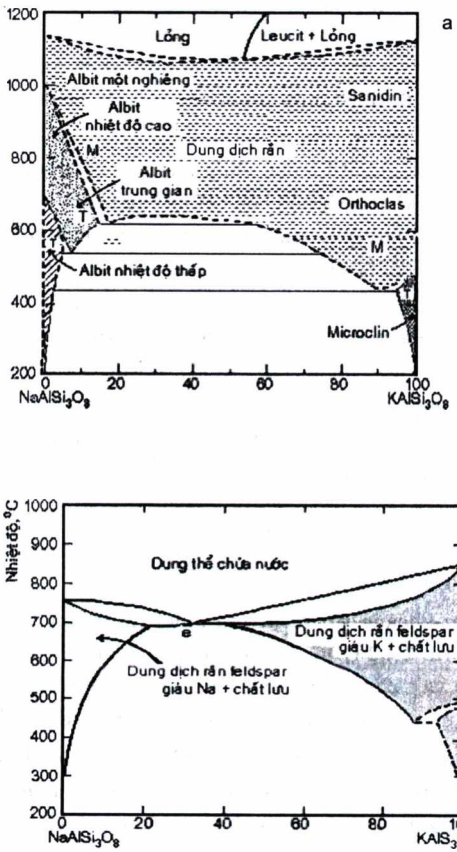
Khảo sát vùng An + L ở các giá trị nhiệt độ từ thấp đến cao có thể thấy chất lỏng đang cân bằng với tinh thể anorthit sẽ có thành phần ngày càng giàu cấu tử An. Tương tự, chất lỏng trong vùng Di + L sẽ ngày một giàu Di cùng với sự tăng lên của nhiệt độ.

Bởi vì nhiệt độ eutecti có giá trị không đổi thì mọi hỗn hợp được khảo sát ở nhiệt độ trên hay dưới giá trị này đều chỉ gồm hai pha (như đã nói trên).

Biểu đồ Di–An cho thấy cả hai khoáng vật luôn tinh khiết trong khi nung đến nhiệt độ nóng chảy (1392°C đối với Di, 1553°C đối với An), dù hai cấu tử luôn tiếp xúc nhau. Thực ra không đơn giản như vậy; chúng luôn tan lẫn vào nhau ít nhiều. Trong trường hợp Di–An hiện tượng này quá hiếm gặp nên không đưa vào giản đồ.

Hệ hai cấu tử của loạt feldspar kiềm $Na[AlSi_3O_8]$–$K[AlSi_3O_8]$ là một thí dụ về dung dịch rắn rất hạn chế ở nhiệt độ thấp với dung dịch rắn hoàn toàn ở nhiệt độ cao (xem hình 6.13a)[10]. Sự phân rã của dung dịch rắn ở nhiệt độ thấp chủ yếu là do sự chênh lệch lớn về bán kính ion của Na^+(1,18Å, phối trí 8) và K^+(1,51Å, phối trí 8). Cấu tạo perthit do phân rã dung dịch rắn có dạng tấm thấy trên hình 6.10 là phổ biến đối với hệ này (sanidin, orthoclas và microclin).

Tên khoáng vật ghi trên giản đồ là tên các biến thể đa hình của $Na[AlSi_3O_8]$ (albit một nghiêng, albit nhiệt độ cao, albit trung gian và albit nhiệt độ thấp) và của $K[AlSi_3O_8]$. Giản đồ nêu trên (hình 6.13b) rất đáng quan tâm về mặt địa chất, khi hệ cân bằng của feldspar kiềm có thêm hơi nước áp suất cao. Chính áp suất này giảm đáng kể nhiệt độ nóng chảy và dâng cao vùng phân rã dung dịch khiến solvus giao cắt solidus.



Hình 6.13. **Biểu đồ cân bằng pha của feldspar kiềm với vùng phân rã dung dịch rắn dưới 650° (a) và dưới áp suất hơi nước 5 kilobar (b).**

Điểm eutecti (điểm e) là điểm nhiệt độ thấp nhất trên đường lỏng mà ở đó một thể lỏng với thành phần cố định tồn tại ở trạng thái cân bằng với hai thành phần feldspar (đó là dung dịch rắn feldspar giàu natri và dung dịch rắn feldspar giàu kali). Sự kết tinh eutecti này làm xuất hiện albit và feldspar kali ngay từ thể lỏng.

Những feldspar này cũng chính là sản phẩm của sự phân rã dung dịch rắn (xảy ra ở trạng thái rắn) như đã chỉ trên (hình 6.10) giản đồ của hệ khô. Sự tồn tại song song của albit và feldspar kali dưới dạng hạt thô thường thấy trong đá granit và

pecmatit; điều này phản ánh sự kết tinh của hai khoáng vật này từ dung thể. Cấu tạo perthit chứng tỏ sự phân rã dung dịch rắn.

Biểu đồ của hệ Mg_2SiO_4–SiO_2 biểu diễn điểm *peritecti* P (hình 6.14a). Đây là điểm nằm trên đường lỏng, ở đó có ba pha cân bằng nhau (tựa như điểm eutecti);pha tinh thể phản ứng với pha lỏng cho pha thứ ba với thành phần cố định. Điểm peritecti còn gọi là *điểm phản ứng* [10].

Dung thể forsterit nguyên chất kết tinh ở nhiệt độ 1890°C. Với silic pha thêm vào, dung thể sẽ kết tinh ở nhiệt độ thấp hơn. Nếu xuất phát từ một dung thể giàu forsterit rồi hạ nhiệt độ xuống, khi đạt một nhiệt độ nào đó ứng với một điểm trên đường lỏng thì forsterit bắt đầu kết tinh và dung thể bắt đầu trở nên giàu silic hơn. Nhiệt độ tiếp tục hạ thấp cho tới khi đạt nhiệt độ peritecti T_P = 1557°C, tinh thể forsterit sẽ phản ứng với silic của dung thể thành phần 68% forsterit và 32% silica để tạo thành enstatit một nghiêng (clinoenstatit):

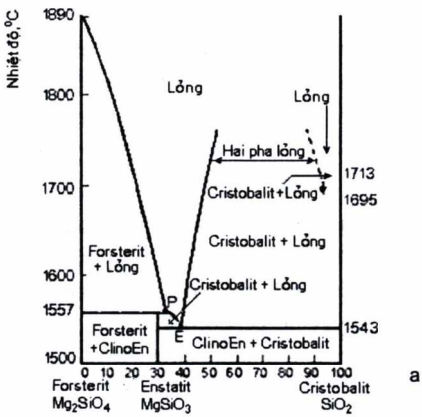
$$Mg_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow Mg_2Si_2O_6$$

Ở đây có ba pha: forsterit, clinoenstatit và dung thể, số bậc tự do sẽ bằng f = 2+1 – 3 = 0. *Điểm p là điểm không biến*. Phản ứng sẽ còn tiếp diễn, nhiệt độ vẫn duy trì ở T_P cho đến khi cạn hết dung thể, kết quả sau cùng là hỗn hợp tinh thể forsterit và clinoenstatit.

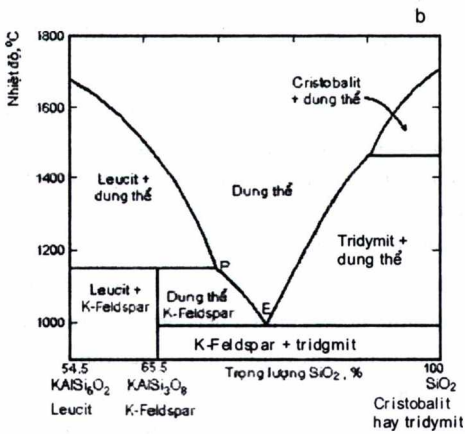
Nếu ở thực nghiệm này pha cạn kiệt trước là dung thể thì đó là do dung thể xuất phát có thành phần nghèo silic hơn clinoenstatit. Nếu dung thể ban đầu giàu silica hơn enstatit thì chính pha rắn forsterit sẽ tiêu biến trước, trong khi dung thể vẫn còn. Khi nhiệt độ đạt giá trị eutecti T_E = 1543°C, thành phần 12,5% silic và 87,5% clinoenstatit, thì cả cristobalit và clinoenstatit sẽ kết tinh đồng thời.

Nếu dung thể ban đầu ứng với thành phần của $MgSiO_3$ thì chất rắn đầu tiên xuất hiện vẫn là forsterit. Khi nhiệt độ đạt giá trị peritecti thì pha rắn này sẽ phản ứng với pha lỏng để biến thành clinoenstatit. Nhiệt độ giữ nguyên cho tới khi phản ứng kết thúc. Ngược lại nếu nung nóng chảy một hỗn hợp forsterit và silica với tỷ lệ ứng với enstatit (hay đem nung chính nó), thì có thể thấy sự chuyển từ En rắn sang En lỏng đòi hỏi một giai đoạn trung gian. Ở đó tinh thể forsterit cân bằng với một dung thể với thành phần khác với enstatit.

Đó là sự *nóng chảy không chỉnh dung*. Đáng lẽ khi nung forsterit, nó sẽ cho dung thể với thành phần đúng của nó, đây là sự *nóng chảy chỉnh dung*. Điểm P biểu thị thành phần của pha lỏng cân bằng với hai pha rắn tại nhiệt độ mà ở đó khoáng vật trung gian cho xuất hiện những tinh thể đầu tiên. Đó là *điểm peritecti*.



Hình 6.14
Giản đồ cân bằng pha của hệ $Mg_2SiO_4 - SiO_2$ (a) và hệ $KAlSi_2O_6 - SiO_2$ (b)
(clinoEn = enstatit m nghiêng).



Nhận xét:

Các khoáng vật ban đầu, forsterit và silic, có thể được khảo sát ở những tỷ lệ bất kỳ, chúng không bao giờ cùng có nhau trong sản phẩm kết tinh cuối cùng. Trong khi đó, khoáng vật clinoenstatit lại có mặt luôn cùng với một trong hai khoáng vật ban đầu.

Trong đá magma mafic thường bắt gặp tinh thể olivin sớm có riềm pyroxen thoi muộn, đó là kết quả quan hệ kết tinh peritecti giữa hai khoáng vật này; do kết tinh ở trạng thái chưa cân bằng nên forsterit chưa hoàn toàn biến thành pyroxen.

Cùng loại với giản đồ trên (hình 6.14b) là hệ hai cấu tử leucit $KAlSi_2O_6$–SiO_2 cristobalit hay tridymit với thành phần trung gian là $KAlSi_3O_8$ (sanidin, feldspar kali nhiệt độ cao).

Từ hai biểu đồ trên có thể thấy những cặp khoáng vật cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng: forsterit–enstatit (hay là clinoenstatit); clinoenstatit–cristobalit; leucit–feldspar kali; feldspar kali–tridymit.

2.2.3. Hệ ba cấu tử

Một loại đá (magma, trầm tích hay biến chất) bao gồm sáu đến mười cấu tử hoá học, mà biểu đồ một cấu tử hoặc hai cấu tử chỉ có tính ứng dụng hạn chế đối với các tập hợp khoáng vật phức tạp. Tuy vậy việc giới thiệu hệ đa cấu tử bằng đồ thị mới chỉ dừng lại ở giản đồ ba cấu tử (hình tam giác).

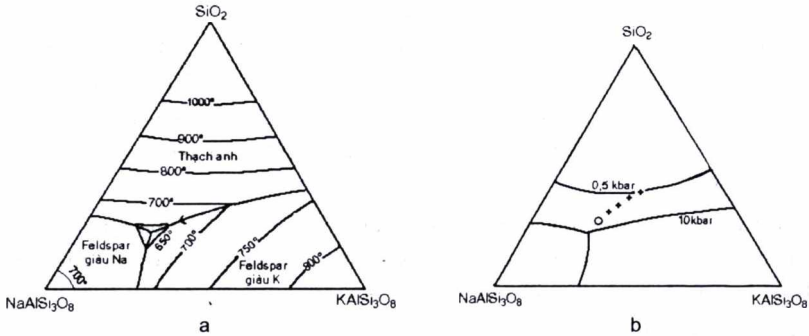
Tuy nhiên hệ bốn cấu tử cũng đã được biểu diễn trên hình tứ diện với mỗi đỉnh dành cho một cấu tử; loại giản đồ này rất phức tạp trong sử dụng. Cách diễn đạt thành phần các cấu tử trên mặt phẳng tam giác và cách chiếu các yếu tố của mặt liquidus lên mặt phẳng đã đề cập đến ở các giáo trình địa chất cơ sở, tinh thể học, v.v...

Hệ ba cấu tử (hình 6.15) SiO_2–$NaAlSi_3O_8$–$KAlSi_3O_8$ được lấy làm ví dụ đơn giản đặc trưng cho granit tự nhiên. Với ba khoáng vật, chiếm 80 đến 90% granit, là thạch anh (Q, dạng thường gặp nhất của SiO_2), plagioclas giàu albit Ab và K–feldspar mà một trong những biến thể là orthoclas Or, hệ Q–Ab–Or rất thông dụng giúp tìm hiểu quá trình kết tinh và nóng chảy của granit nói chung [8].

Hệ granit không phải là một hệ "khô". Sự có mặt của nước dưới áp suất cao có tác dụng làm giảm đáng kể nhiệt độ nóng chảy của khoáng vật, vì các cấu tử này đều bão hoà nước. Nước đóng vai trò một pha phụ, một cấu tử phụ, nhưng quan trọng trong lịch trình tiến hoá của granit.

Ở áp suất 1 bar, điểm nóng chảy của SiO_2 rắn (β–cristobalit) là khoảng 1700°C (hình 6.15a), của albit là 1118°C (hình 6.9a). Hình 6.15a cho thấy ở 10.000 bar nhiệt độ nóng chảy của các cấu tử ấy lần lượt bằng 1100°C và 700°C.

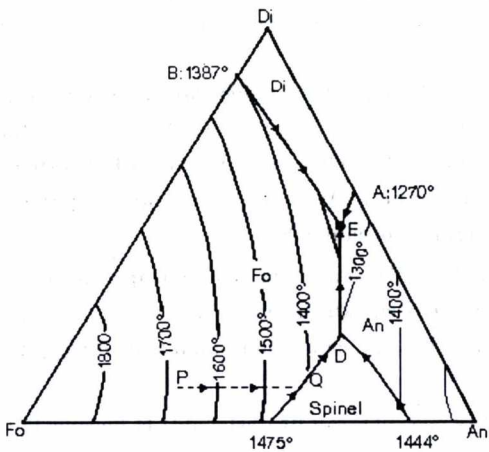
Theo chỉ dẫn trên biểu đồ thì một dung thể thành phần bất kỳ khi nguội dần sẽ sinh ra một dung thể thành phần eutecti (dưới 650°C).



***Hình* 6.15. Hệ granit ở 10 kilobar (a) và ở 0,5 đến 10 kilobar (b).**

Dấu cộng chỉ vị trí eutecti của các hệ ở 0,5 ; 2; 3 và 4 kilobar. Khuyên tròn chỉ vị trí eutecti ở 5 kilobar

Chất lỏng cuối cùng (hoặc là chất lỏng đầu tiên nếu hỗn hợp ban đầu ở thể rắn đem nung chảy) có thành phần eutecti trệch khỏi tâm tam giác, lệch về phía cấu tử albit. Ở những áp suất khác, vị trí của điểm eutecti thay đổi. Khi áp suất hạ xuống, eutecti dịch chuyển khỏi thành phần albit, đi về phía cạnh đối (xem hình 6.15b).



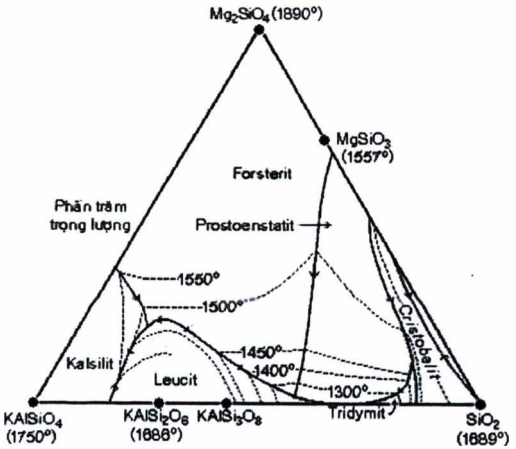
Hình 6.16.
Hệ ba hợp phần diopsit - forsterit - anorthit.
(Theo Nguyễn Văn Chiển, 1973)

Hệ ba cấu tử diopsit $CaMg[SiO_3]_2$ – forsterit $Mg_2[SiO_4]$ – anorthit $Ca[Al_2Si_2O_8]$ được nghiên cứu để giải thích quá trình kết tinh của đá mafic (hình 6.16). Cạnh Di – Fo có điểm eutecti ở B (1387°C), cạnh Di – An có điểm eutecti ở A (1274°C), còn Fo –

An không phải là hệ hai hợp phần vì forsterit phản ứng với anorthit để tạo ra spinel. Nếu dung thể xuất phát có thành phần ứng với điểm P, thì khi hạ nhiệt độ, tinh thể xuất hiện đầu tiên sẽ là forsterit, sau đó thành phần biến đổi theo PQ. Tại Q, forsterit và spinel đồng thời kết tinh. Nhiệt độ tiếp tục hạ thì điểm biểu diễn theo đường QD. Tới D spinel bị hoà tan hết và anorthit kết tinh.

Quá trình tiếp diễn thì sẽ đạt điểm cuối cùng: eutecti có nhiệt độ 1270°C với sự kết tinh đồng thời của diopsit, forsterit và anorthit.

Biểu đồ ba cấu tử thường dùng trong thạch học thực nghiệm của đá magma để thể hiện tương quan về điểm nóng chảy giữa các khoáng vật thành phần và trình tự kết tinh từ dung thể. Hình 6.17 với ba cấu tử $SiO_2 - KAlSiO_4 - Mg_2SiO_4$ là một ví dụ.

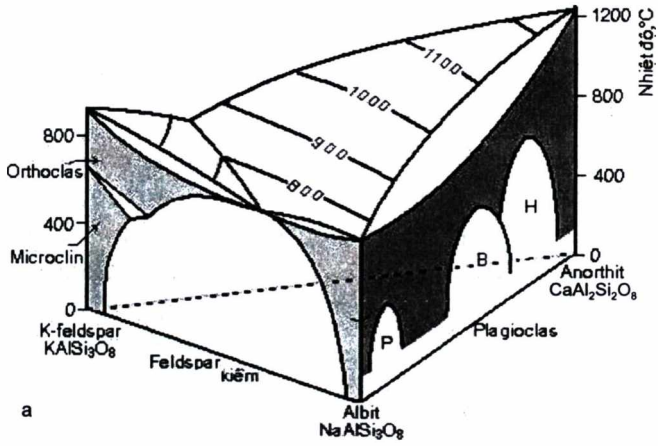


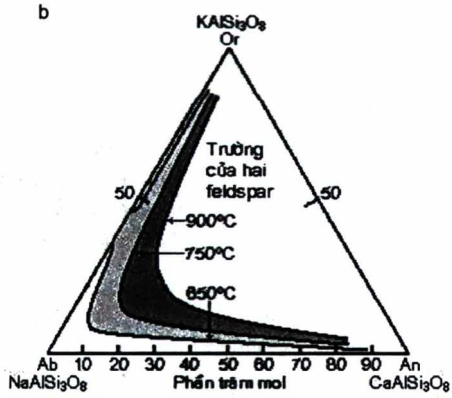
Hình 6.17.
Hệ $SiO_2 - KAlSiO_4 - Mg_2SiO_4$ với tương quan điểm nóng chảy của các khoáng vật.

Protoenstatit là sản phẩm của thạch học thực nghiệm. So với enstatit thành phần hoá học của nó tương đồng, cấu trúc tinh thể chỉ khác về chi tiết.

Đường đứt gọi là *đường đẳng nhiệt* làm nên một bề mặt liền gọi là *mặt lỏng*. Dọc các đường cong phân cách trường bền vững của các pha là mũi tên chỉ hướng giảm nhiệt độ, tức là trình tự kết tinh. Cạnh tam giác đáy của biểu đồ đã giới thiệu chi tiết trên hình 6.14b.

Trong nghiên cứu khoáng vật học về các tổ hợp khoáng vật cộng sinh hay các đá công cụ bổ ích nhất là biểu đồ ba cấu tử miêu tả trường bền vững khoáng vật. Biểu đồ $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$ (hình 6.18a) là một thí dụ.





Hình 6.18. **Biểu đồ ba cấu tử $KAlSi_3O_8$ – $NaAlSi_3O_8$ – $CaAl_2Si_2O_8$ (K-feldspar – Albit – Anorthit).** Áp suất hơi nước khoảng 5 kilobar. Biểu đồ bỏ qua các chi tiết phức tạp, có thể tham khảo tại các hình 6.9a,b và 6.13a,b. Plagioclas có chứa ba miền gián đoạn ở vùng nhiệt độ thấp: P – Peristerit, B – Boggild và H – Huttenlocher. Mặt phủ trên đi qua các đường đẳng nhiệt là bề mặt lồng (a). Vùng dung dịch rắn phủ màu xám thể hiện trên đáy tam giác (b).

Nó tập hợp từ những thông tin chi tiết hơn của các biểu đồ T – X về feldspar kiềm và plagioclas (xem các hình 6.9a,b và 6.13a,b) và là biểu đồ duy nhất thông dụng để thể hiện phạm vi của dung dịch rắn trong feldspar. Các vùng dung dịch rắn này

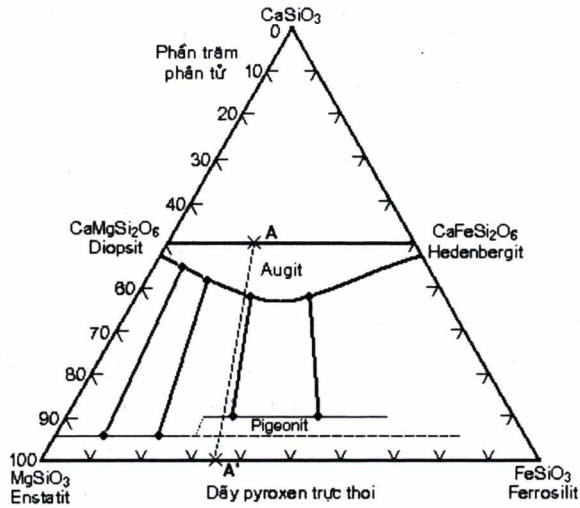
phân định bằng thực nghiệm và nằm giữa ba khoáng vật thành phần, phụ thuộc vào nhiệt độ của thực nghiệm với P_{H_2O} = 1 kilobar (hình 6.17b). Ở nhiệt độ cao nhất (900°C) feldspar cho thấy vùng dung dịch rắn rộng lớn nhất [10].

Tại nhiệt độ thấp nhất là 650°C, vùng dung dịch rắn này nhỏ hẹp nhất. Dọc dãy dung dịch rắn $KAlSi_3O_8$ – $NaAlSi_3O_8$, tại trung độ có khoảng gián đoạn đáng kể. Chính tại vùng nhiệt độ ấy là chỗ bắt đầu của miền mọc xen (xem hình 6.17a, biểu đồ T – X thiếu vắng H_2O trong hệ). Cùng ở nhiệt độ ấy, plagioclas cho thấy dãy dung dịch rắn liên tục $NaAlSi_3O_8$ – $CaAl_2Si_2O_8$. Trong khi đó, trên hình 6.9 dãy này có ba vùng gián đoạn ở vùng nhiệt độ dưới 800°C. Những khoảng gián đoạn ấy không phản ánh trong kết quả thực nghiệm hình 6.18b. Kết quả phân tích hoá đã xác định thành phần của sản phẩm thực nghiệm không thể giải quyết vấn đề về bản chất các phiến cực mỏng, sinh ra trong quá trình phân rã dung dịch rắn tại các vùng giá n đoạn này.

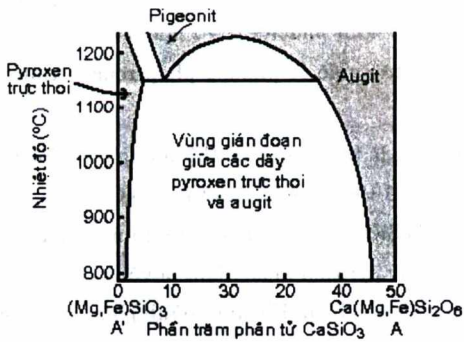
Để làm rõ việc những hạt plagioclas sinh ra trong thực nghiệm này có nhất thể như một pha rắn hay không (không nhất thể là chúng thuộc về các pha rắn khác nhau) cần có những phương tiện phân tích hữu hiệu. Như vậy, ngoài kĩ thuật thông thường để phân tích thành phần nguyên tố, như phương pháp microsond, phải huy động thêm các phương tiện phụ trợ khác, trong đó có phương pháp rơngen tinh thể đơn hay hiển vi điện tử truyền qua.

Biểu đồ ba cấu tử khác rất thường dùng là tam giác biểu thị những biến động các thành phần chính trong pyroxen [10]. Hình 6.19a là hệ ba cấu tử: $CaSiO_3$ (wolastonit, là một pyroxenoit), $MgSiO_3$ (enstatit) và $FeSiO_3$ (ferrosilit). Vùng phủ màu xám nằm giữa các khoáng vật đầu cuối của những dãy pyroxen khác nhau là vùng thành phần dung dịch rắn thuộc đá magma và biến chất phổ biến. Khoảng thành phần giữa augit và pigeonit/pyroxen trực thoi là một vùng gián đoạn.

Biểu đồ T–X hình 6.19b xây dựng trên cơ sở hình 6.19a dọc AA' cho thấy rõ vùng gián đoạn này. Pigeonit ở 1150°C là pha nhiệt độ cao, nổi lên trên nền pyroxen trực thoi với các phiến mọc xen augit. Đó là do sự có mặt của miền gián đoạn và sự khác biệt về cấu trúc của pigeonit và pyroxen trực thoi. Pigeonit hình thành chỉ trong basalt nhiệt độ cao bị nguội nhanh. Nếu basalt nguội chậm thì pigeonit xuất hiện như một pyroxen trực thoi với các tấm augit phân rã.



a



b

Hình 6.19. **Sự biến động về thành phần khoáng vật của nhóm pyroxen**

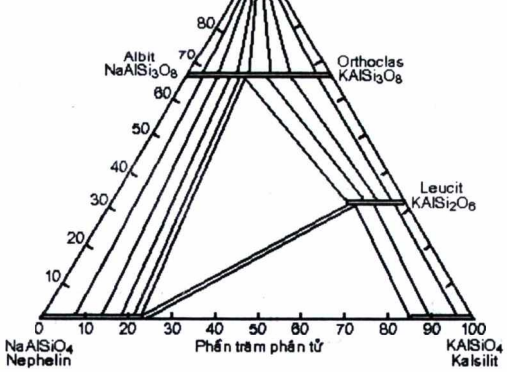
(a) Phạm vi vùng dung dịch rắn của pyroxen trong hệ $CaSiO_3$ – $Mg SiO_3$ – $Fe SiO_3$ Các đường chạy qua miền gián đoạn, nối augit với những pyroxen giàu Fe,Mg hơn.

(b) Biểu đồ nhiệt độ – thành phần dọc AA' (hình a) tại $En_{65}Fs_{35}$.

Biểu đồ ba cấu tử cũng dùng để biểu thị việc cùng tồn tại, sự cộng sinh của từng cặp hay từng nhóm khoáng vật. Danh từ *tổ hợp cộng sinh* thường dùng để chỉ ra những khoáng vật trong một loại đá; có lẽ nên hạn chế ở số có thể cộng sinh trong trạng thái *cân bằng*. Chẳng hạn, granit là loại đá magma đơn giản gồm orthoclas, albit, thạch anh và biotit. Kiến trúc của loại đá này chỉ ra rằng hầu như cả bốn khoáng vật sinh ra là sản phẩm kết tinh ở nhiệt độ cao. Nếu như đặc điểm kiến trúc

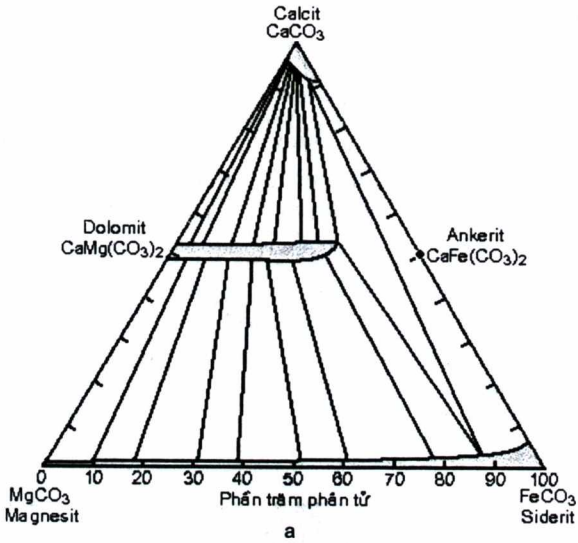
không cho thấy các riềm phản ứng và các biến đổi khác, thì đó là do các pha rắn đã từng ở trạng thái cân bằng. Mặc dầu vậy, thông thường cần thẩm định chi tiết về thành phần; bởi vì đá granit nói trên có thể chứa một số pha thứ sinh, như khoáng vật sét, bauxit và cả limonit.

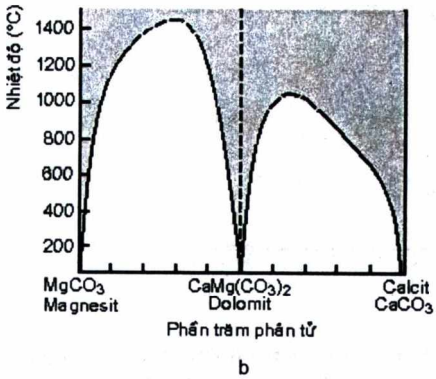
Dẫu có vấn đề về trạng thái cân bằng của tổ hợp cộng sinh, các tác giả thường dùng biểu đồ ba cấu tử trong một hệ hoá học. Hình 6.20 cho thấy các tổ hợp cộng sinh gặp trong tự nhiên cũng như trong điều kiện thực nghiệm, thường có mặt trong hệ SiO_2 (thạch anh, tridymit, cristobalit) –$NaAlSiO_4$ (nephelin)–$KAlSiO_4$ (kalsilit). Biểu đồ cho thấy các dãy dung dịch rắn liên tục trong feldspar kiềm và leucit ($KAlSi_2O_6$). Nó được xác lập từ những số liệu thực nghiệm, thực hiện ở điều kiện nhiệt độ cao khoảng 1000°C. Như dự báo, pha SiO_2 tương ứng với điều kiện nhiệt độ này là tridymit. Các tổ hợp được giới thiệu ở đây tương tự những pha bắt gặp tại vùng phun trào nhiệt độ cao. Thanh nối liên kết các thành phần thành ba tam giác ứng với ba tổ hợp cộng sinh. Biểu đồ chứng tỏ rằng feldsparoit không cộng sinh với tridymit, bởi vì dãy feldspar xen vào giữa.



Hình 6.20. **Hệ SiO_2–$NaAlSiO_4$–$KalSiO_4$ xác lập bằng thực nghiệm, ở gần 1000°C và áp suất khí quyển.** Phạm vi dung dịch rắn nằm tại khu vực một số pha. Các thanh nối từng cặp pha cộng sinh, hình thành ba tam giác ứng với ba tổ hợp cộng sinh khoáng vật. Phía trên dãy dung dịch rắn albit – orthoclas là các đá chứa pha SiO_2, phía dưới dãy các đá không chứa khoáng vật SiO_2 (theo Freeman W.H., 1976).

Biểu đồ đặc trưng này quan trọng đối với thạch học magma, nó phân định thành phần khoáng vật trong các đá giàu và nghèo SiO_2. Phía trên dãy albit-orthoclas là các tổ hợp chứa pha SiO_2, phía dưới tất cả các tổ hợp đều vắng các khoáng vật SiO_2 [10].





Hình 6.21. **Hệ $CaCO_3$ - Mg CO_3 - Fe CO_3.** (a) Mỗi tam giác trên biểu đồ cho thấy một tổ hợp ba cấu tử carbonat, mỗi thanh nối hai pha rắn cộng sinh. Vùng dung dịch rắn phủ màu xám, miền gián đoạn trải rộng trên các thanh nối. (b) Biểu đồ T-X (cạnh bên trái của tam giác hình a) cho thấy hai miền gián đoạn: miền giữa calcit và dolomit và miền giữa dolomit và magnesit. Đường đứt chỉ thành phần dolomit lí tưởng. (Theo Anovitz L.M. và Essene E.J., 1987).

Hình 6.21 giới thiệu hệ carbonat với các khoáng vật rất phổ biến. Biểu đồ tổ hợp cộng sinh này xây dựng trên cơ sở khoảng biến thiên thành phần xảy ra trong tự

nhiên và những tổ hợp carbonat biến chất, cộng sinh trong phạm vi nhiệt độ khoảng 400°C (đới biotit của tướng phiến lục). Khoảng dung dịch rắn dựng từ số liệu thực nghiệm và kết quả phân tích các tổ hợp tự nhiên. Thành phần của carbonat cộng sinh dựa vào kết quả phân tích bằng phương pháp microsond trên carbonat với thành phần biến thiên ở khoảng rộng, trong đá biến chất mức độ thấp đến vừa [10].

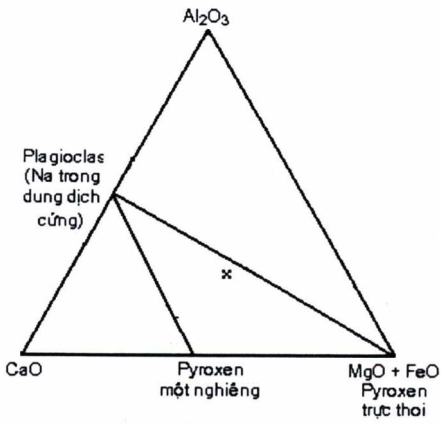
Biểu đồ có vùng dung dịch rắn nhỏ của calcit $CaCO_3$, vùng rộng nhưng không liên tục giữa dolomit $CaMg(CO_3)_2$ và ankerit $CaFe(CO_3)_2$, và dãy liên tục giữa magnesit $MgCO_3$ và siderit $FeCO_3$. Các thanh nối chứng tỏ sự cộng sinh của từng cặp và từng bộ ba khoáng vật. Miền gián đoạn với các thanh nối, thể hiện trên biểu đồ T – X (hình 6.21b) dựng theo cạnh magnetit – calcit trên hình 6.21a.

Biểu đồ tổ hợp tam giác thường xác lập từ kết quả thực nghiệm, hay từ nghiên cứu kĩ các tổ hợp tự nhiên và phân tích thành phần nguyên tố của chúng. Còn để phác hoạ vùng dung dịch rắn của các khoáng vật nào đó trong biểu đồ, cần phải sử dụng một trong những kĩ thuật phân tích hoá học, như huỳnh quang rơngen, microsond. Dẫu sao, nhận biết các khoáng vật cấu tử cho hệ hoá học đơn giản này là việc khá dễ dàng; có thể dựng biểu đồ cộng sinh trên cơ sở nghiên cứu mẫu cục. Chúng được sưu tập theo hệ thống tổ hợp liên quan với hệ cần dựng. Việc nghiên cứu mẫu cục không cho thông tin về dung dịch rắn; nhưng công thức của mỗi khoáng vật biểu hiện bằng một điểm trong tam giác, chưa biết nó thuộc vùng dung dịch rắn nào. Có thể xác lập sự cộng sinh (tức là thanh nối) giữa các pha, căn cứ trên quan sát bằng mắt thường hai hay ba khoáng vật tiếp xúc nhau trên mẫu cục.

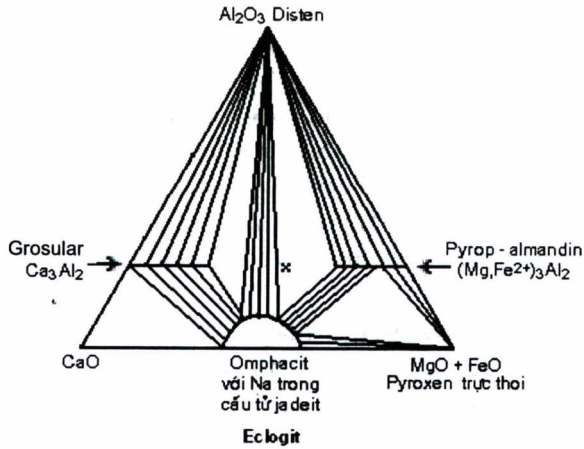
Trong *basalt* tổ hợp thường gặp là plagioclas – pyroxen một nghiêng – pyroxen trực thoi, thể hiện bởi tam giác với các thanh nối (dấu ✕ chỉ thành phần giả định của số lớn basalt với tổ hợp này).

Với cùng thành phần hoá học như trên, trong *eclogit* (dấu ✕) tổ hợp thường gặp là disten – omphacit – pyrop (almandin). Các thanh thành phần và vùng omphacit trong biểu đồ eclogit miêu tả khoảng dung dịch rắn. Đá eclogit có thể hình thành trong manti của Trái Đất từ thành phần basalt.

Các biểu đồ tam giác nói đến trên đây đều có ba cấu tử, tức là một trên mỗi đỉnh. Trong thạch học thường dùng biểu đồ cộng sinh mà có tới hai cấu tử góp mặt tại một đỉnh. Như thế, xuất hiện khả năng đề xuất được hệ hoá học phức tạp hơn, gần hơn với những gì gặp trong các đá. Hình 6.22 giới thiệu hai biểu đồ tổ hợp trong đó có hai cấu tử oxit cùng có mặt tại đỉnh bên phải. Điều đó cho phép biểu diễn đầy đủ hơn thành phần khoáng vật trong thí dụ này [11].



Hình 6.22. **Khoáng vật cộng sinh trong hệ Al_2O_3 – CaO – (MgO + FeO) – SiO_2 – Na_2O**



Tổ hợp basalt có thể kết tinh ở áp suất không đổi và tương đối thấp (ví dụ, 1 đến 3 kilobar) và nhiệt độ xấp xỉ giữa 1000 đến 1200°C. Tổ hợp eclogit tương đương về thành phần hoá học ở áp suất cao hơn nhiều, có thể cao hơn quãng 12 đến 30 kilobar, và ở nhiệt độ khoảng 400 đến 800°C. Nói cách khác, với cùng một thành phần hoá học, hai tổ hợp tiêu biểu cho hai điều kiện P và T rất khác nhau. Trong việc nghiên cứu thực nghiệm nhằm dựng nên các biểu đồ này, nhiệt độ và áp suất được kiểm soát

chặt chẽ, các biểu đồ pha đẳng nhiệt và đẳng áp thu được từ những khoảng T và P hẹp hơn so với khoảng thường gặp trong các biểu đồ của đá và hệ khoáng vật.

2.2.4. Hệ bốn cấu tử

Hình 6.23 là biểu đồ của một số silicat phổ biến trong đá biến chất. Do các cation Fe và Mg thường thay thế nhau trong cấu trúc tinh thể, oxit của chúng được ghép chung thành một cấu tử (MgO + FeO). Biểu đồ thể hiện một loạt silicat chứa nước, mặc dầu $(OH)^-$ hay H_2O không có mặt ở đây như một cấu tử.

Vậy biểu đồ tam giác (thiếu cấu tử nước) có thể coi như được suy ra từ biểu đồ tứ diện (bên trái), do phép chiếu từ đỉnh H_2O xuống biểu đồ ba cấu tử (MgO + FeO) – Al_2O_3 – SiO_2. Khoáng vật chứa OH hoặc H_2O thể hiện bằng khuyên trắng. Các khoáng vật thường thành tạo ở biến chất nhiệt độ cao (600^0 – 850^0C) được nối với nhau trong biểu đồ tam giác.

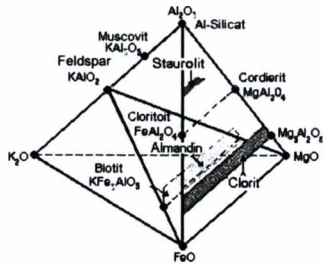
Loại biểu đồ này tiện lợi vì nó khái quát tất cả các khoáng vật có thể gặp trong một hệ hoá học riêng biệt; chẳng hạn, những khoáng vật vùng biến chất nhiệt độ cao (600^0 đến 850^0C).

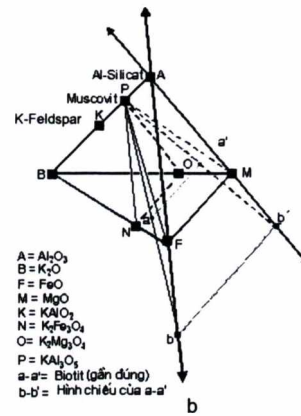
Biểu đồ quy chiếu cho phép thể hiện các tổ hợp khoáng vật khác nhau trong đá giàu sét. Thành phần các khoáng vật phổ biến nhất trong đá trầm tích giàu nhôm (tức là đá giàu sét, chưa bị biến chất) có thể xây dựng trong hệ hoá học: SiO_2 – Al_2O_3 – MgO – FeO – K_2O – H_2O, với hai cấu tử cần được loại bỏ như sau.

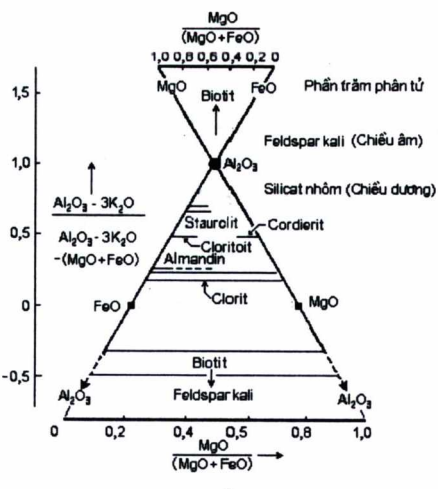
Trước hết là dioxit silic; trong khi tiến hành thực nghiệm nếu thêm bớt SiO_2 vào đá chứa thạch anh đều làm tăng hay giảm một lượng thạch anh trong tổ hợp. Như thế, thay đổi hàm lượng dioxit silic không làm biến động thành phần của các silicat có mặt. Một cấu tử khác thường loại bỏ trong biểu đồ loại này là H_2O. Như đã biết, đá trầm tích giàu sét sẽ mất nước trong quá trình biến chất. Nói cách khác, H_2O sẽ biến mất cùng với sự tăng nhiệt độ, mà các cấu tử như Al_2O_3, MgO, FeO và K_2O vẫn được bảo tồn. Biểu đồ hình tứ diện của hệ Al_2O_3 – MgO – FeO – K_2O với vị trí gần đúng của các silicat được thể hiện tương ứng với thành phần. Có thể nhận thấy rằng biểu đồ tứ diện có chứa nhiều khoáng vật silicat chứa kali như muscovit, biotit và feldspar kali (Hình 6.23a).

Bởi vì muscovit có mặt trong hầu hết các tổ hợp biến chất giàu sét nên mọi khoáng vật trong tứ diện đều được quy chiếu từ điểm muscovit xuống mặt tam giác Al_2O_3 – MgO – FeO. Riêng đối với biotit thì thành phần của nó (biểu diễn bằng đường a – a') được quy chiếu trên phần kéo dài của tam giác bằng đường b – b'. Có thể nói, mọi khoáng vật mà thành phần của chúng nằm trong không gian đa diện AFMOPN (Hình

6.23b) được quy chiếu theo chiều dương trên mặt Al_2O_3 – FeO – MgO. Tất cả các thành phần nằm trong khối BNOP được chiếu trên cùng mặt phẳng và theo chiều âm. Chẳng hạn, thành phần feldspar được chiếu theo chiều âm lên đỉnh Al_2O_3. Hình 6.23c cho thấy kết quả quy chiếu các khoáng vật và các vùng dung dịch rắn của chúng. Dạng biểu đồ quy chiếu này đặc biệt thông dụng trong việc biểu diễn thành phần.







Hình 6.23.

a - Hệ bốn cấu tử Al_2O_3 - MgO - FeO - K_2O với các khoáng vật bền vững cùng thạch anh được định vị trong không gian của tứ diện đều.

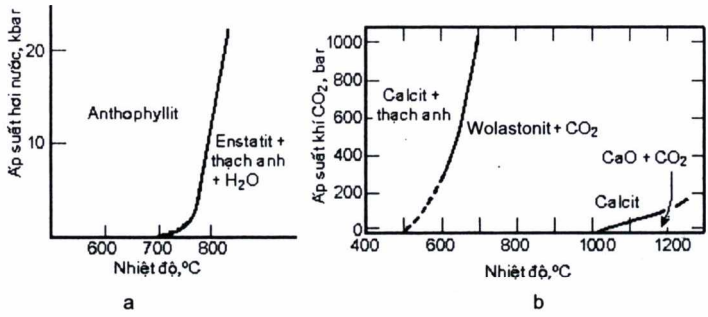
b - Sự quy chiếu các khoáng vật từ điểm muscovit lên mặt tam giác Al_2O_3 - FeO – MgO.

c - Kết quả quy chiếu với sơ đồ các vùng dung dịch rắn.

(Theo Thompson J.B.1957)

Một vài hệ khác về phản ứng giữa các khoáng vật khi có H_2O hay CO_2 tham gia

Một số biểu đồ P–T đã nói đến ở hình 6.7 là loại biểu đồ với phản ứng biến đổi đa hình diễn biến theo các đường cong P–T.



Hình 6.24. **Biểu đồ P – T của các hệ chứa H_2O hay CO_2** (theo Ernst W.G., 1976).
a) Hệ MgO – SiO_2 – H_2O, b) Hệ CaO – SiO_2 – CO_2

Biểu đồ của hệ MgO – SiO_2 – H_2O (hình 6.24a) cho thấy trường bền vững của anthophillit $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$ ở vùng nhiệt độ thấp và các sản phẩm của phản ứng tại khu vực nhiệt độ cao; enstatit $Mg[SiO_3]$, thạch anh SiO_2 và nước. Đường cong trên hình vạch ra một đới theo đó Mg-amphibol bị phân huỷ theo phản ứng sau:

$$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2 \Leftrightarrow 7MgSiO_3 + SiO_2 + H_2O\uparrow$$

ở đây H_2O tham gia trong pha chất lưu, sinh ra sau phản ứng.

Một biểu đồ áp suất – nhiệt độ gồm các trường bền vững khoáng vật liên quan tới CO_2 biểu diễn trên hình 6.24b. Trong hệ CaO – CO_2, calcit bền vững ở nhiệt độ cao, ngay ở vùng áp suất hơi CO_2 tương đối thấp (khoảng 1000°C và áp suất CO_2 dưới 10 bars). Ở nhiệt độ cao hơn, calcit phân huỷ theo phản ứng sau:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$$

Nếu SiO_2 có mặt thì calcit bị phân huỷ ở nhiệt độ thấp hơn nhiều. Hệ trở thành CaO – SiO_2 – CO_2 sinh ra trường bền vững rộng lớn cho wolastonit $CaSiO_3$ theo phản ứng sau:

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2\uparrow$$

Đá mafic và siêu mafic thường có cộng sinh pyroxen với spinel, thường gặp là: olivin – enstatit – picotit, olivin – enstatit – diopsit – picotit và anorthit – pleonat. Cộng sinh này giải thích bằng phản ứng:

$$Ca[Al_2Si_2O_8] + 2Mg_2[SiO_4] \rightarrow CaMg[Si_2O_6] + 2Mg[SiO_3] + MgAl_2O_4$$

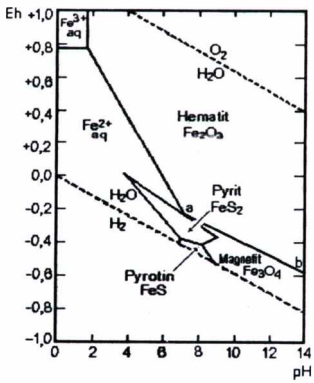
Anorthit Olivin Diopsit Enstatit Spinel

Phản ứng đi từ trái sang phải với sự giảm thể tích 7%. Do đó có thể giả thiết rằng spinel thành tạo trong điều kiện sâu. Trong troctolit, ở chỗ tiếp xúc giữa olivin và bitaunit người ta cũng gặp những riềm spinel – pyroxen.

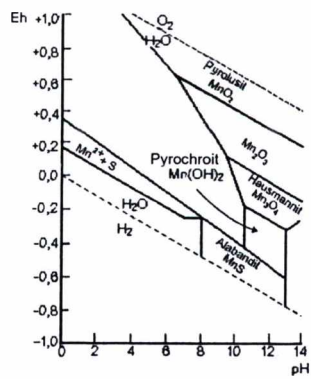
Biểu đồ Eh - pH

Trên đây đã đề cập những biểu đồ cân bằng pha, có thể áp dụng cho các khoáng vật hình thành ở nhiệt độ cao hoặc áp suất cao, các thành tố của đá magma hay đá biến chất. Ở điều kiện khí quyển, tại vùng áp suất và nhiệt độ thấp, người ta thường dùng những giản đồ với trường bền vững của pha khoáng vật trong mối tương quan với Eh và pH.

Các biểu đồ loại đó (hình 6.25) đã được xây dựng trên cơ sở các thông số nhiệt động học, với trường bền vững của một số oxit và sulfur sắt, ở điều kiện khí quyển (25°C, 1atm). Dễ dàng nhận thấy hematit bền vững ở vùng oxy hoá (Eh giá trị cao). Trong hematit Fe_2O_3 toàn bộ sắt đều hoá trị ba, tức là ở độ oxy hoá cao nhất, ở phía đối lập, magnetit bền vững dưới điều kiện khử, Eh thấp hơn. Magnetit Fe_3O_4 có thể viết thành $FeO.Fe_2O_3$, gồm có 1/3 sắt là Fe^{2+} và 2/3 sắt là Fe^{3+}.



Hình 6.25. **Biểu đồ Eh – pH. Trường bền vững của oxit sắt, sulfua sắt trong nước ở 25°C và 1atm.**



Hình 6.26. **Biểu đồ Eh – pH. Trường bền vững của oxit mangan, hydroxit mangan và sulfua mangan trong nước ở 25°C và 1 atm.**

Hai sulfur là pyrit và pyrotin, bền vững ở điều kiện khử và ở vùng pH giữa 4 và 9. Trong cả hai khoáng vật độ oxy hoá của sắt đều thấp: Fe^{2+}. Dọc theo các đường phân cách các trường, nhiều khoáng vật có thể cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng, dưới những điều kiện của pH và Eh khác nhau; ví dụ, đường ab đối với hematit và magnetit. Chúng thường có mặt với nhau trong các thành tạo trầm tích sắt Tiền Cambri.

Những biểu đồ loại này đặc biệt thông dụng khi đánh giá các thông số vật lý, hoá học phổ biến trong quá trình phong hoá, lắng đọng hoá học và thành đá (diagenesis), chủ yếu ở điều kiện áp suất khí quyển và nhiệt độ từ 25°C đến khoảng 100°C. Độ lớn các trường bền vững của (pyrit và pyrotin) phụ thuộc vào lượng lưu huỳnh S trong dung dịch. Nếu lượng S giảm và lượng CO_2 cao thì trường bền vững của siderit $FeCO_3$ có thể thay thế vào đó.

Trên cơ sở sự tồn tại song song của hematit và magnetit trong trầm tích sắt Proterozoi có thể đánh giá một số thông số như Eh và pH của các bồn trầm tích Proterozoi.

Hình 6.26 là một thí dụ khác của biểu đồ Eh – pH với trường bền vững của ba oxit mangan, một hydroxit mangan, và một sulfur mangan. Tương tự trường hợp trên, oxit thường bền vững ở vùng với giá trị Eh cao nhất.

Pirolusit MnO_2 là oxit gặp trong tự nhiên với độ oxy hoá cao nhất với toàn bộ Mn ở hoá trị bốn. Manganit Mn_2O_3 với mangan hoá trị ba bền vững ở vùng với Eh thấp hơn. Hausmannit Mn_3O_4, hay là $MnO.Mn_2O_3$, chứa 1/3 Mn hoá trị hai và 2/3 Mn hoá trị ba; nó bền vững ở vùng Eh dưới manganit. Trong $Mn(OH)_2$ và MnS mangan đều có hoá trị hai, trường bền vững của chúng nằm ở vùng thấp của thang Eh [10].

Loại biểu đồ này thường dùng để dự báo sự kết tủa của khoáng vật mangan từ một hệ giàu Mn ở điều kiện khí quyển, cũng như dùng để lý giải điều kiện thành tạo của các hợp chất Mn tự nhiên trong các thành tạo chứa Mn.

3. QUÁ TRÌNH TẠO KHOÁNG

Theo nguồn năng lượng, những quá trình địa chất tạo khoáng được phân ra làm hai nhóm lớn: Quá trình nội sinh liên quan tới năng lượng bên trong Trái Đất - liên quan chủ yếu tới năng lượng phóng xạ. Quá trình ngoại sinh liên quan với tác dụng khí quyển, thủy quyển và sinh quyển lên thạch quyển dưới ảnh hưởng của năng lượng Mặt Trời.

3.1. Quá trình nội sinh

Quá trình nội sinh xảy ra trong lòng đất liên quan với sự hoạt động magma hoặc biến chất trao đổi của đá. Những quá trình nguội lạnh magma dẫn tới sự thành tạo các đá magma khác nhau. Còn những dung dịch khí và nước vận chuyển vật chất

khác nhau sẽ di chuyển vào các khe nứt, gặp điều kiện môi trường thuận lợi, chúng sẽ cho các khoáng vật khác nhau. Quá trình nội sinh diễn ra ở nhiệt độ và áp suất cao. Nhiệt độ kết tinh đá magma phụ thuộc vào thành phần dung thể, dao động trong khoảng 1200 ^{0}C đến 700 ^{0}C và áp suất từ 5500 đến 500 Bar. Sự thành tạo pegmatit, các đá biến chất trao đổi - (Skarn, greisen) và các mạch quặng nhiệt dịch... liên quan với quá trình magma diễn ra ở nhiệt độ và áp suất thấp hơn.

3.1.1. Quá trình magma

Trong quá trình magma, các khoáng vật được kết tinh trực tiếp từ magma. Những khoáng vật này tạo nên các loại đá magma.

Magma

Magma là những khối nóng chảy có thành phần silicat phức tạp (90%) và những thành phần bay hơi (10%) như F, Cl, H_2O, CO_2... Magma có thể nguội lạnh ở dưới sâu của vỏ Trái Đất và trên bề mặt hoặc gần bề mặt Trái Đất. Trong trường hợp thứ nhất, quá trình nguội lạnh xảy ra chậm. Tất cả magma kịp kết tinh hoàn toàn, tạo nên các loại đá toàn tinh. Khi magma bị đưa lên mặt đất, nhiệt độ hạ nhanh đột ngột, áp suất hạ thấp ngang áp suất khí quyển và các chất bay hơi bị mất đi, trong trường hợp này đá có kiến trúc thuỷ tinh.

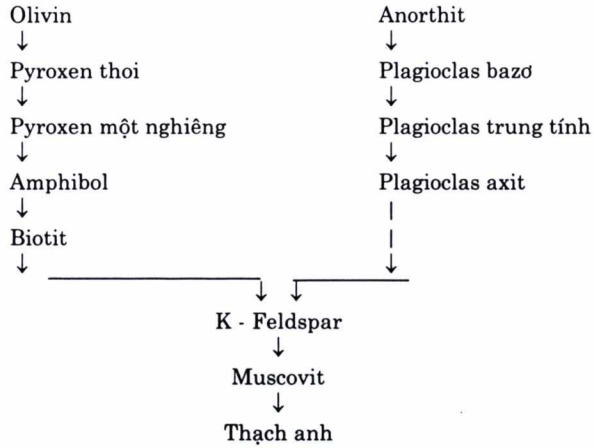
Đá magma được thành tạo ở dưới sâu trong lòng đất gọi là đá *xâm nhập*. Còn đá magma thành tạo trên mặt đất gọi là đá *phun trào*. Đá magma xâm nhập và đá phun trào phân biệt với nhau bằng thành phần khoáng vật, cấu tạo và kiến trúc.

Sự phân dị magma

Sự phân dị magma là một tập hợp các quá trình hoá lý khác nhau, mà kết quả của các quá trình đó là sự xuất hiện magma thứ sinh từ magma ban đầu. Magma thứ sinh sẽ cho các đá magma khác nhau về thành phần hoá học và khoáng vật. Sự phân dị magma xảy ra ở dưới sâu và dẫn đến việc làm giàu các nguyên tố theo các phần của một khối magma duy nhất. Sự phân dị magma xảy ra được là nhờ có quá trình kết tinh. Những khoáng vật được thành tạo trong pha đầu tiên của quá trình kết tinh sẽ "bơi" trong dung thể, chúng sẽ bị chìm xuống và phân bố ở đáy lò magma. Sự phân dị này xảy ra trong trường hợp độ quánh của magma không lớn. Thường trong giai đoạn đầu, kết tinh khoáng vật giàu Fe, Mg, như olivin $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$. Khoáng vật olivin dần chìm xuống đáy lò magma. Nhưng không loại trừ, khoáng vật kết tinh trong pha đầu lơ lửng rất lâu trong dung thể và phản ứng hoà tan với dung thể. Olivin có thể phản ứng với dung thể để cho pyroxen thành tạo. Trong trường hợp khoáng vật nhẹ hơn dung thể chúng sẽ nổi trên bề mặt lò magma. Trong quá trình kết tinh magma sẽ xảy ra sự phân bố lại các cấu tử. Nếu các tinh thể được thành tạo tách ra khỏi magma

(chìm xuống sâu hoặc nổi lên mặt), thành phần magma sẽ thay đổi dần dần và sẽ kết tinh các loại đá khác nhau.

Thứ tự kết tinh và mối quan hệ tương hỗ của các khoáng vật tạo đá chính đã được nhà thạch học Mỹ N. Bouen nêu ra dưới dạng sơ đồ:



Theo sơ đồ này, mỗi khoáng vật đứng trước khi tác dụng với một dung thể sẽ tạo nên khoáng vật đứng sau. Nếu khoáng vật tách ra trong pha sớm của quá trình kết tinh thì đá magma siêu mafic hoặc mafic được thành tạo; còn đá magma axit liên quan với pha muộn. Trong quá trình phân dị magma, cấu trúc các tứ diện Si-O sẽ phức tạp dần lên từ silicat đảo đến silicat khung. Mức độ thay thế silic bằng nhôm cũng tăng lên. Quá trình kết tinh magma xảy ra cùng với sự kết tụ silic, kiềm và nước.

Trong quá trình phân dị magma còn có quá trình dung li, có nghĩa là sự phân chia một dung thể magma đồng nhất thành hai dung thể không hỗn hợp nhau. Trong quá trình nguội lạnh, chúng cho các loại đá khác nhau về thành phần. Đôi khi sự dung li làm cho dung thể giàu kim loại và dẫn đến sự thành tạo các mỏ công nghiệp quan trọng: mỏ đồng, niken, crom.

Ngoài ra trong quá trình thành tạo đá magma, quá trình đồng hoá đóng vai trò quan trọng. Khi magma xâm nhập lên các khối đá phía trên và làm nóng chảy một số mảnh đá đó, dẫn đến thay đổi thành phần dung thể magma ban đầu. Từ đó có thể tạo nên một số đá ngoại lai. Đặc biệt tại đới tiếp xúc của khối magma nóng chảy với đá vây quanh, phản ứng xảy ra mãnh liệt hơn và tạo nên loại đá tiếp xúc trao đổi.

3.1.2. Thành phần khoáng vật và tổ hợp cộng sinh khoáng vật của đá magma

Thành phần magma được xác định theo kết quả phân tích hoá học của một số đá magma xâm nhập. Các nguyên tố chiếm lượng chủ yếu trong magma là O, Si, Al, Fe, Ca, K, Na, Mg... Do đó, phổ biến hơn cả là feldspar, thạch anh, amphibol, pyroxen, mica. Ít phổ biến hơn là olivin, leucit, magnetit, apatit và một số khoáng vật khác. Theo kết quả phân tích 700 mẫu đá magma, hàm lượng trung bình của các khoáng vật như sau:

Feldspar	60%
Thạch anh	12%
Amphibol và pyroxen	17%
Mica	4%
Silicat khác	6%
Khoáng vật còn lại	1%
	100%

Những khoáng vật tạo đá chính là những khoáng vật chiếm lượng chủ yếu trong đá. Còn khoáng vật thứ yếu chiếm lượng nhỏ hoặc vắng mặt. Những khoáng vật tạo đá chính như thạch anh, K - feldspar, plagioclas, leucit, nephelin, pyroxen, amphibol, mica, olivin và một số khoáng vật khác. Ngoài ra các khoáng vật quí hiếm chiếm một lượng nhỏ nhưng là những khoáng vật chỉ thị, như apatit, zircon, titanit, orthit, magnetit, cromit, pyrit, pyrotin.

Những khoáng vật giàu Al, Si gọi là khoáng vật sialit: feldspar, thạch anh, muscovit và một số khoáng vật khác.

Những khoáng vật chứa Mg, Fe gọi là khoáng vật mafic hoặc femic. Những khoáng vật này sẫm mầu, như pyroxen, amphibol, biotit, olivin...

Khi vắng mặt các khoáng vật màu hoặc hàm lượng của chúng trong đá ít thì đá được gọi là đá sáng màu. Ngược lại, nếu hàm lượng các khoáng vật màu sẫm nhiều thì đá được gọi là đá sẫm màu.

Theo nguồn gốc, khoáng vật của đá magma được chia ra làm hai loại:

Khoáng vật nguyên sinh được thành tạo trong quá trình kết tinh magma.

Khoáng vật thứ sinh được thành tạo do khoáng vật nguyên sinh bị biến đổi trong giai đoạn sau ngay trong đá magma dưới tác dụng của dung thể tàn dư trong đá, hoặc dung dịch tác dụng lên đá.

Khoáng vật nguyên sinh	Khoáng vật thứ sinh
Plagioclas ---------->	Sericit, zeolit
Pyroxen, amphibol ---------->	Clorit, epidot

Sự có mặt hoặc vắng mặt các khoáng vật như thạch anh, feldspar, feldspatid và khoáng vật màu có ý nghĩa quan trọng trong việc xác định các đá.

Một số tổ hợp cộng sinh khoáng vật điển hình của đá magma

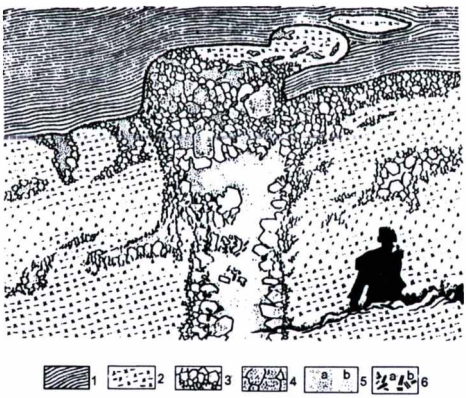
- Olivin, pyroxen, magnetit, ilmenit, cromit, spinel, pyrotin... đặc trưng cho đá magma siêu mafic.

- Plagioclas bazơ, pyroxen, olivin, hornblend, biotit, apatit, magnetit, titanit, ilmenit, pyrotin, pentlandit.... đặc trưng cho đá magma mafic.

- Plagioclas trung tính, hornblend, biotit, pyroxen, thạch anh, K - feldspar, apatit, titanit magnetit.... đặc trưng cho đá magma trung tính.

- Thạch anh, K-feldspar, plagioclas axit, biotit, muscovit, hornblend, apatit, zircon, magnetit, tourmalin.... đặc trưng cho đá magma axit.

- K-feldspar, nephelin, amphibol, pyroxen kiềm, biotit, zircon, titanit, apatit, magnetit.... đặc trưng cho đá kiềm syenit - nephelin...



Hình 6.27. **Hình dạng và cấu trúc bên trong của mạch pegmatit ở Zabaican,** (Theo Ivanov M.A., 1989).

1 - Đá biến chất
2 - Granit
3 - Tinh thể feldspar
4 - Feldspar - thạch anh
5 - Thạch anh
6 - Biotit (a) ; Muscovit (b)

Ngoài những tổ hợp cộng sinh khoáng vật nêu trên phổ biến trong tự nhiên, còn có một số tổ hợp khoáng vật khác kém phổ biến hơn. Các đá magma không chứa silicat hoặc rất ít silicat được gọi là *carbonatit*. Carbonatit được tạo nên chủ yếu từ carbonat

(> 80%) và một số khoáng vật như pyroxen, amphibol kiềm, apatit, magnetit, barit, fluorit, feldspar, pyrochlor, columbit, parisit, monazit, perop skit...

Tổ hợp cộng sinh khoáng vật đặc trưng cho kimberlit cũng ít phổ biến trong tự nhiên. Kimberlit là loại đá dăm kết được tạo nên từ các mảnh đá siêu mafic, các đá magma khác, mảnh đá trầm tích, do vụ nổ của magma siêu mafic và xuyên qua các lớp đá phía trên tạo nên thể địa chất như dạng ống với đường kính khác nhau (30 - 100m). Tổ hợp khoáng vật chính: olivin, Cr - diopsit, phlogopit, pyrop, kim cương, ilmenit, magnetit, cromit, spinel, peropskit, zircon...

3.1.3. Quá trình pegmatit và các tổ hợp cộng sinh khoáng vật trong pegmatit

Sau khi magma kết tinh, sẽ còn lại silicat nóng chảy có chứa nhiều chất bay hơi H_2O, CO_2, HCl, HF, CO, H_2S, SO_2, N_2, CH_4, H_3PO_3, H_3PO_4... Các chất bay hơi có ảnh hưởng làm giảm độ quánh của magma và giảm nhiệt độ kết tinh. Dưới áp suất của các chất bay hơi, theo các vết nứt dung thể silicat nóng chảy tàn dư sẽ chảy vào các đá đã thành tạo trước - đá vây quanh. Tại đó xảy ra quá trình kết tinh một loại đá gọi là *pegmatit*. Chúng thường phân bố phía trên khối đá xâm nhập. Các mạch pegmatit có thể phân bố ở độ sâu 6 - 8km. Nhiệt độ kết tinh pegmatit trong khoảng từ 400 - 800°C. Áp suất dao động trong khoảng rộng hơn từ 2,5 - 10Kbar. Trong đa số trường hợp, pegmatit có dạng mạch, chùm mạch. Có những mạch pegmatit dầy 30m dài 400m hoặc tới 1 - 2km (Hình 6.27).

Các thể pegmatit thường gặp trong các loại đá magma xâm nhập, từ siêu mafic đến axit. Phổ biến hơn cả là pegmatit trong đá kiềm và axit. Trên thế giới và ở Việt Nam, pegmatit thường hay gặp trong các khối đá biến chất như gneis, đá phiến thạch anh - mica, amphibolit (pegmatit Man-Vitin, Zabaican, Karenlia, Thạch Khoán...).

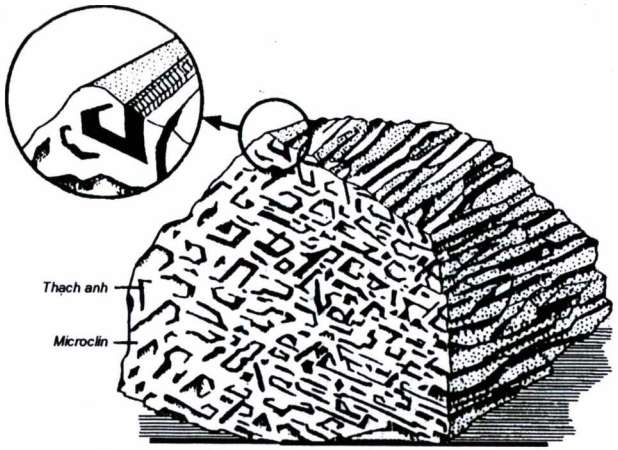
Một đặc điểm của mạch pegmatit là có kiến trúc vân chữ cổ (graphic) (Hình 6.24).

Thành phần khoáng vật

Về thành phần - pegmatit không khác granit; chỉ khác về trình độ kết tinh, kích thước hạt, số lượng các khoáng vật phụ có chứa nguyên tố hiếm và chất bay hơi. Trong pegmatit, thạch anh, feldspar (microlin, plagioclas), mica chiếm lượng chủ yếu. Ngoài ra còn có mặt các khoáng vật phụ như tourmalin, beryl, casiterit, spodumen, tantalit, columbit, các khoáng vật đất hiếm, khoáng vật xạ (uraninit, thorit...). Tuỳ theo từng loại pegmatit mà thành phần khoáng vật thay đổi (Bảng 6.2).

Bảng 6.2. **Khoáng vật của pegmatit**

Khoáng vật chủ yếu	Khoáng vật thứ yếu, hiếm	Khoáng vật có giá trị thực tế
I - Pegmatit granit (pegmatit sứ gốm và muscovit)		
Plagioclas (oligoclas, oligoclas - albit)	Granat Orthit	Feldspar Thạch anh
Microclin - perthit	Beryl	Muscovit
Thạch anh	Monazit	Beryl
Muscovit	Xenotim	
Biotit	Zircon	
Apatit	Uraninit	
Schorl		
II. Pegmatit granit. (pegmatit kim loại hiếm)		
Albit	Muscovit, rubelit	Spodumen, tantalit,
Thạch anh	Tourmalin màu hồng,	columbit, polucit,
Microclin	beryl, amblygonit,	beryl, lepidolit,
Spodumen	tantalit, polucit,	amblygonit, casiterit
Lepidolit	casiterit	tourmalin
III. Pegmatit granit - (pegmatit chứa pha lê)		
Thạch anh pha lê	Muscovit	Pha lê
Thạch anh ám khói	Phenakit	Thạch anh ám khói
Morion	Biotit	Topaz
Feldspar kali		Beryl
Albit		Phenakit
Beryl		
Topaz		



Hình 6.28. **Kiến trúc vân chữ cổ của pegmatit (mọc ghép giữa thạch anh và microclin)**
(Theo Bulac A.G., 1989).

***Bảng 6.3.* Sơ đồ quá trình pegmatit** (theo Ferxman A.E.)

Giai đoạn	Magma	Sau magma		Khí hoá				Nhiệt dịch			Ngoại sinh
Địa pha	Magma	Sau magma	Pegmatit	Kiểu pegmatit		Trên điểm tới hạn		Nhiệt dịch			Ngoại sinh
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L
				575				375			
Nhiệt độ, °C	900	800	700	600		500	400	50			0
Quá trình	.....Trước perthit.....						perthit.	Sau pegmatit			Ngoại sinh
Phương thức kết tinh	..... Từ dung thể			..... Từ chất lỏng.				Từ nhiệt dịch			
Đặc trưng của địa pha	Sự nguội lạnh khối granit	Thành tạo aplit và đới tiếp xúc	Pegmatit kiến trúc vân chữ	Giai đoạn chính thành tạo pegmatit				Mica màu xanh			Khoáng vật ngoại sinh
				Feldspar thạch anh muscovit schorl topaz beryl		Quá trình thay thế đặc trưng: muscovit hoá, albit hoá, sự thành tạo khoáng vật của liti và kim loại hiếm khác		fluorit carbonat sulfur			
Kiểu pegmatit			I, II	III, IV		V, VI, VII		VIII, IX, X			

***Bảng 6.4.* Tổ hợp cộng sinh khoáng vật của các kiểu và địa pha pegmatit** (Theo Ferxman A.E.)

Kiểu	Tổ hợp cộng sinh khoáng vật	Địa pha
I	Pegmatit thường: Plagioclas, microclin, thạch anh, biotit, monazit, orthit, granat.	B - C
II	Pegmatit chứa kim loại quí hiếm: Plagioclas, microclin, thạch anh, biotit, samarskit, columbit, uraninit	C - D
III	Pegmatit giàu schorl-muscovit: Microclin, thạch anh, schorl, muscovit, apatit	D - E
IV	Pegmatit muscovit giàu topaz, beryl: Orthoclas, amazonit, thạch anh ám khói, beryl, topaz, tourmalin đen - xanh	D - E
V	Pegmatit giàu Na-Li. Albit, lepidolit, tourmalin màu, topaz, beryl hồng, muscovit xanh, columbit, spodumen, casiterit...	F - G
VI	Pegmatit chứa Li-Mn-P. Albit, thạch anh, Cs-beryl, tourmalin nhiều màu, polucit, petalit, amblygonit, triphylit, các loại phosphat khác.	
VII	Pegmatit Al-F. Khoáng vật đặc trưng là cryolit	F - G
VIII	Pegmatit chứa carbonat, F. Khoáng vật đặc trưng là carbonat, fluorit, parisit	H - I - K
IX	Pegmatit chứa sulfua - ít đặc trưng	H - I - K
X	Pegmatit kiềm (với zeolit)	H - I - K

Nhìn chung, pegmatit granit được đặc trưng bởi những dấu hiệu sau:

1. Có dạng mạch thấu kính, dạng không đều đặn, chùm mạch hiếm hơn.

2. Phân bố trong granit, tầng biến chất sâu, liên quan về không gian với đá granit hoá.

3. Thành phần khoáng vật tương tự với thành phần của granit và đá bị granit hoá, nhưng chứa nhiều khoáng vật có chất bay hơi (F, Cl, B...) trong thành phần.

4. Tinh thể khoáng vật có kích thước lớn, sáng màu.

5. Có mặt khoáng vật kim loại hiếm, đất hiếm: khoáng vật của Y, Nb, Ta.

3.1.4. Quá trình nhiệt dịch và tổ hợp cộng sinh khoáng vật trong các mạch quặng

Nhiệt dịch là dung dịch ở nhiệt độ cao được tách ra từ lò magma hoặc được tạo nên từ quá trình ngưng khí. Nhiệt dịch mang từ lò magma ra một loạt hợp chất kim loại. Ngoài ra nhiệt dịch còn có thể lấy thêm vật chất khác nhau từ đá vây quanh mà chúng chuyển dịch qua. Đa số các kim loại tồn tại trong dung dịch dưới dạng các hợp chất phức tạp.

Nguyên nhân của dịch chuyển nhiệt dịch là do có sự khác nhau về áp suất. Khi áp suất bên trong của dung dịch lớn hơn áp suất bên ngoài thì dung dịch sẽ chuyển về hướng áp suất nhỏ hơn, hướng lên phía trên theo các khe nứt. Các mạch nhiệt dịch có thể phân bố ở độ sâu 5 - 4,5km. Càng xa lò magma, nhiệt độ của dung dịch càng hạ thấp. Những nguyên nhân để cho khoáng vật được thành tạo từ dung dịch là sự hạ thấp nhiệt độ, áp suất, thay đổi điều kiện hoá học của môi trường (gặp nước ngầm và phản ứng với đá vây quanh). Nhiệt dịch thường chuyển động trong các khe nứt, do đó các thân quặng thường có dạng mạch (ví dụ mạch thạch anh) (Hình 6.29).

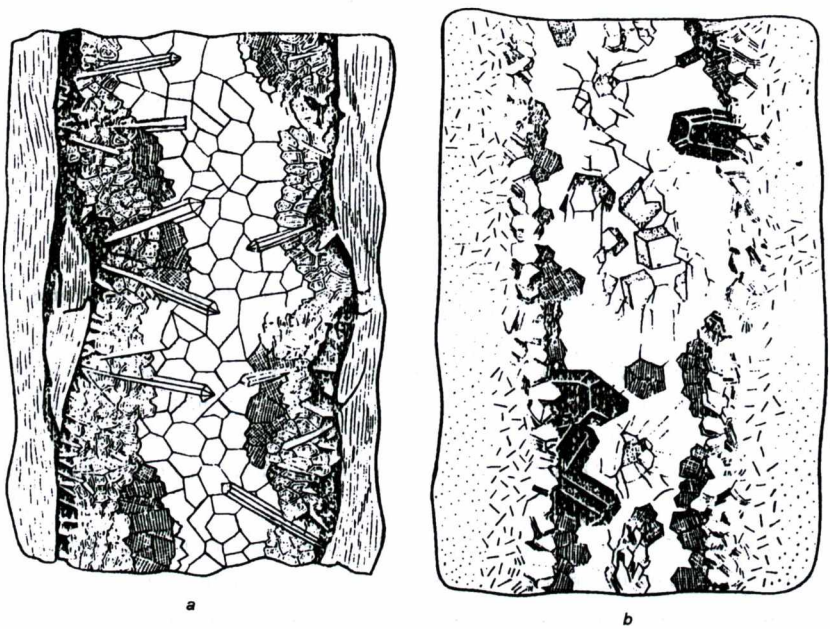
Theo nhiệt độ thành tạo có thể phân loại nhiệt dịch như sau:

Nhiệt dịch nhiệt độ cao 450 - 300°C

Nhiệt dịch nhiệt độ trung bình 300 - 200°C

Nhiệt dịch nhiệt độ thấp 200 - 50°C

Mạch quặng nhiệt dịch nhiệt độ cao thường phân bố gần ngay đá mẹ (lò magma), nhiệt dịch nhiệt độ thấp thì phân bố xa hơn. Do đó sự phân bố các mạch quặng nhiệt dịch biểu hiện rõ tính phân đới: ngay cạnh hoặc trong khối granit có các mạch quặng wolframit, casiterit, molybdenit ; Xa hơn là các mạch quặng sulfua Cu, Au, Pb, Zn, Ag. Xa hơn nữa là mạch quặng Sb và Hg. Chính vì thế mà đặc trưng cho loại nhiệt dịch theo nhiệt độ là những tổ hợp khoáng vật đặc trưng.



Hình 6.29. **Cấu tạo bên trong của mạch nhiệt dịch**
a - Mạch nhiệt dịch có các tinh thể thạch anh mọc từ vách tiếp xúc rõ ràng
b - Tại ranh giới tiếp xúc có sự thay thế trao đổi với đá vây quanh
(Theo. Bulac A.G, 1989)

Nhiệt dịch nhiệt độ cao: 450 - 300°C

Các kim loại đặc trưng: Nb, Sn, W, Bi, Cu, Fe ; ngoài ra còn có các nguyên tố (S, As, Si, Al, K, Zr, Ca, Fe).

Khoáng vật quặng: Vàng, arsenopyrit, casiterit, wolframit, molybdenit, galenit, sphalerit, pyrotin, bismutin, magnetit, hematit...

Khoáng vật phi quặng: Thạch anh, topaz, fluorit, biotit, tourmalin, granat, dolomit, epidot....

Nhiệt dịch nhiệt độ trung bình: 300 - 200°C

Các nguyên tố hoá học đặc trưng:

+ Fe, Cu, Zn, Pb (Au, Ag, S, As, Si, Ca, Mg, Ba, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}...)

Khoáng vật đặc trưng của mỏ đa kim loại.

Khoáng vật quặng: Pyrit, sphalerit, galenit, chalcopyrit có chứa Au.

Khoáng vật phi quặng: Calcit, barit, dolomit, tourmalin...

+ Co, Ni, Ag, Bi, U (So, Zn, Pb, As, S, Si, C a, Mg, Fe, Ba, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, F...)

Khoáng vật quặng: Cobaltit, nickelin, khoáng vật của Ag, argentit, khoáng vật của uran, sphalerit, magnetit, molybdenit, arsenopyrit, bismutin...

Khoáng vật phi quặng: Thạch anh, dolomit, clorit, barit, calcit.

Nhiệt dịch nhiệt độ thấp: 200 - 50°C

Kim loại đặc trưng: Sb, Hg. (As, Zn, Pb, Fe, S, Ca, Mg, Ba, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, F....)

Khoáng vật quặng: Antimonit, cinabar, realgar, auripigment, pyrit, bornit...

Khoáng vật phi quặng: Calcit, thạch anh, barit, caolinit, fluorit, chalcedon.

Nhìn chung các thành tạo nhiệt dịch thường là các mỏ quặng của các kim loại màu, kim loại hiếm, xạ, vàng và các khoáng sản có ích phi kim loại.

Ngày nay có những quan điểm khác nhau về sự hình thành nhiệt dịch. Ngoài nguồn gốc magma của nhiệt dịch, còn có nguồn gốc khác: cùng với nước thoát ra từ đá trầm tích trong quá trình biến chất, nước và khí ở dạng tự do đã đi vào đới sâu của thạch quyển. Ở độ sâu 4 - 5km, nhiệt độ của nước này tăng đến 150°C và được làm giàu các nguyên tố của đá vây quanh (nguyên tố Cu, Pb, Zn, hợp chất bay hơi S, F, B, Cl, As...). Những dung dịch này được coi như nhiệt dịch. Các nguyên tố trong dung dịch có thể ở dạng ion hoặc dạng keo hoặc các dạng hợp chất phức tạp khác. Khi điều kiện thay đổi thì chúng sẽ tạo nên các hợp chất khó bay hơi, khó hoà tan. Chính dung dịch loại này cũng gây nên quá trình biến đổi thay thế trong đá và quặng.

3.1.5. Quá trình thay thế trao đổi

Hiện tượng thay thế trao đổi liên quan với quá trình biến chất, quá trình magma, sau magma. Trong đó quá trình thành tạo khoáng vật bằng cách thay thế trao đổi rất phổ biến trong tự nhiên. Cocjưnski D.X. là người nghiên cứu sâu về lĩnh vực này. Theo Cocjưnski "Hiện tượng thay thế trao đổi là hiện tượng thay thế đá cùng với sự biến đổi thành phần hoá học - có nghĩa là sự "hoà tan" khoáng vật cũ và thành tạo khoáng vật mới xảy ra đồng thời sao cho trong suốt quá trình thay thế đá vẫn tồn tại ở trạng thái rắn".

Quá trình thay thế trao đổi phổ biến khi có sự thành tạo pegmatit và các mạch quặng nhiệt dịch. Quá trình thay thế trao đổi xảy ra được là nhờ có sự tham gia của dung dịch lỏng - khí. Chính những dung dịch đó sẽ mang đến một số nguyên tố và lấy đi một số nguyên tố khác, có nghĩa là gây nên sự thay thế trao đổi. Nguồn của các dung dịch này là những lò magma nguội lạnh, từ đó xuất hiện các dung dịch và chất lỏng. Dung dịch hậu magma lấy từ lò magma một loạt các hợp chất bay hơi, những hợp chất của kim loại. Những hợp chất này thường chuyển lên phía trên về hướng áp

suất thấp theo các khe nứt, đới kiến tạo yếu, ranh giới giữa các đá hoặc di chuyển do khuếch tán.

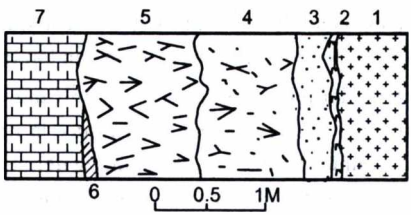
Ngày nay, một số nhà nghiên cứu cho rằng, dung dịch này còn có thể xuất hiện do quá trình siêu biến chất các đá trầm tích. Dung dịch có thể coi là môi trường, mà qua đó các cấu tử thấm vào đá. Theo Cocjưnski quá trình thay thế trao đổi có thể có hai trường hợp.

- Thay thế khuếch tán: Các cấu tử khuếch tán qua dung dịch không linh hoạt (dung dịch trong các lỗ hổng) theo hướng nồng độ của chúng thấp - có nghĩa, di chuyển do khuếch tán trong khoảng vài mét hoặc chục mét.

- Thay thế thấm lọc: Các cấu từ bị cuốn theo dòng chảy của dung dịch khi qua các đá, có nghĩa, sự dịch chuyển do thấm lọc (di chuyển khoảng cách lớn).

Ngoài ra, còn gặp quá trình "thay thế trao đổi kép". Các cấu tử được dịch chuyển theo hai phía kể từ ranh giới tiếp xúc giữa hai loại đá khác nhau. Trong quá trình thay thế dung dịch sau magma sẽ thay đổi và xuất hiện một đới tiếp xúc có thành phần hoá học và khoáng vật đặc trưng.

Nhìn chung, quá trình thay thế trao đổi liên quan mật thiết với quá trình magma, biến chất và với sự thành tạo các mỏ khoáng sản có ích. Một trong những quá trình thay thế trao đổi đó là sự tiếp xúc giữa hai loại đá khác nhau. Kết quả của quá trình tiếp xúc là tạo nên loại đá skarn. Đó là loại đá thay thế trao đổi được tạo nên từ các khoáng vật silicat Ca, Mg, Fe. Những khoáng vật này thành tạo do phản ứng trao đổi giữa đá vôi và đá chứa alumosilicat, khi có sự tham gia của dung dịch sau magma. Skarn xuất hiện trong đới tiếp xúc nhiệt độ cao bên cạnh khối xâm nhập. Do đó những mỏ skarn thường gọi là mỏ tiếp xúc trao đổi. Tại nơi tiếp xúc có sự trao đổi nguyên tố, gây nên phản ứng trao đổi, hoá hợp. Kết quả, tạo nên các khoáng vật mới, có thành phần của cả hai loại đá, như pyroxen, granat, magnetit, pyrit...



Hình 6.30. **Tính phân đới của skarn (mỏ skarn vùng Trung Á)**
1- Granit. 2- Đá plagioclas – pyroxen, 3 - Skarn granat - pyroxen hạt mịn, 4- Skarn granat - pyroxen hạt trung – lớn, 5 - Skarn pyroxen (hedenbergit) 6- Mạch wolastonit, 7- Đá vôi

Một số phản ứng hoá học đặc trưng trong quá trình tiếp xúc trao đổi:

$$CaCO_3 + SiO_2 = Ca[SiO_3] + CO_2\uparrow$$

$$CaMg[CO_3]_2 + 2SiO_2 = CaMg[Si_2O_6] + CO_2\uparrow$$

$$5CaCO_3 + 3SiO_2 + FeCl_3 + AlOCl = Ca_3(Al,Fe)_2[SiO_4]_3 + 2CaCl_2 + 5CO_2\uparrow.$$

Nghiên cứu các tổ hợp khoáng vật (theo Jarikov, 1968) có thể phân biệt các tướng nhiệt độ như sau:

Skarn wolastonit - plagioclas	750 - 800°C
Skarn pyroxen - granat -wolastonit	550 - 750°C
Skarn pyroxen - granat	500 - 550°C
Skarn granat - epidot	450 - 500°C
Skarn pyroxen - epidot	350 - 450°C

Đa số skarn được tạo nên do quá trình thay thế trao đổi hai chiều và thường liên quan với quá trình thẩm thấu. Trong trường hợp này, skarn được gọi là skarn thẩm thấu.

Do có sự khuếch tán vật chất, trong quá trình tạo skarn sẽ có sự phân đới từ granit tới đá carbonat (Hình 6.30).

Skarn có thể coi là một loại mỏ quặng kim loại và phi kim loại quan trọng. Mỏ skarn cho tới 50% wonfram, khoảng 30% Pb, Zn, Mo, Fe, Cu và kim loại khác.

Một số tổ hợp cộng sinh khoáng vật của skarn:

- Forsterit, diopsit, calcit, phlogopit, magnetit, scapolit, spinel, apatit, titanit, actinolit, tremolit, gumit... đặc trưng cho skarn giàu Mg.

- Grosular, andradit, diopsit, hedenbergit, vesuvian, epidot, scapolit, magnetit, wolastonit, thạch anh, plagioclas, tremolit, scheelit, molybdenit, pyrit, chalcopyrit, cobaltit, galenit, sphalerit, vàng, bismutin... đặc trưng cho skarn giàu Ca.

Ngoài ra, sau quá trình magma cũng sẽ diễn ra một loạt quá trình biến đổi nhiệt dịch như quá trình albit hóa, greisen hoá, thạch anh hoá, sericit hoá và sẽ cho một loạt các tổ hợp khoáng vật khác nhau.

Quá trình albit hoá

Sự tác dụng của dung dịch sau magma lên các đá granit làm thay đổi mạnh thành phần và cấu trúc, tạo nên một loạt đá thay thế trao đổi có tên gọi là albitit (apogranit), được đặc trưng bởi tổ hợp khoáng vật: Albit, thạch anh, microclin, muscovit, beryl, phenakit, wolframit, molybdenit... đối với apogranit thường; Tổ hợp albit, microclin, thạch anh, biotit, riebeckit, aegirin, pyrochlor, zircon, columbit, xenotim, monazit... đối với apogranit kiềm.

Quá trình greisen hoá

Dưới tác dụng của dung dịch khí - lỏng sau magma lên granit, đá phun trào, một số đá trầm tích biến chất giàu silic và nhôm, chúng sẽ bị biến đổi để tạo nên loại đá thay thế trao đổi có tên gọi là greisen. Quá trình greisen hóa xảy ra liên quan với sự phân huỷ feldspar:

$$3K[AlSi_3O_8] + 2H_2O = KAl_2[Al\ Si_3O_{10}](OH)_2 + 2KOH + 6SiO_2$$

Tổ hợp khoáng vật đặc trưng của greisen: Thạch anh, muscovit, zinwaldit, topaz, fluorit, casiterit, tourmalin, beryl, wolframit, scheelit, pyrit, arsenopyrit, chalcopyrit, pyrotin, bismustin. Quá trình greisen hoá đã cho những tổ hợp khoáng vật quặng quan trọng.

Quá trình sericit hoá

Quá trình này rất phổ biến trong tự nhiên. Đặc biệt, quá trình sericit hoá đặc trưng đối với mỏ kontređan, mỏ đồng - molybden, mỏ vàng - thạch anh. Trong quá trình này, plagioclas được thay thế bằng những vảy nhỏ hoặc tập hợp mica dạng sợi - sericit. Quá trình sericit hoá phát triển mạnh mẽ thường tạo nên các loại đá thạch anh - sericit chứa pyrit. Tổ hợp khoáng vật đặc trưng: Thạch anh, sericit, clorit, dolomit, calcit, ankerit, siderit, pyrit, tourmalin, rutil, fluorit, barit, sulfua Fe, Cu, Pb, Zn.

3.2. Quá trình ngoại sinh

Quá trình ngoại sinh xảy ra trên bề mặt hoặc gần bề mặt của Trái Đất, trong khí quyển và thuỷ quyển. Những quá trình này là những quá trình phá huỷ lý học, hoá học các đá, quặng và khoáng vật để tạo khoáng vật mới bền vững trong điều kiện trên mặt đất. Quá trình sinh học liên quan với sự hoạt động của sinh vật cũng là quá trình tạo khoáng ngoại sinh. Quá trình tạo khoáng ngoại sinh rất đa dạng, trong đó cần chú ý tới hai quá trình chính: Quá trình phong hoá và quá trình lắng đọng trầm tích.

3.2.1. Quá trình phong hoá và tổ hợp khoáng vật trong vỏ phong hoá

Các quá trình tạo khoáng ngoại sinh xảy ra trên bề mặt của vỏ Trái Đất do năng lượng ánh sáng Mặt Trời, khí quyển, sinh vật. Các quá trình này xảy ra ở nhiệt độ và áp suất thấp. Quá trình ngoại sinh bao gồm hai giai đoạn: phong hoá các đá, quặng và lắng đọng trầm tích.

+ Phong hoá: Phong hoá là một tập hợp các quá trình phá huỷ cơ học và phân huỷ hoá học các loại đá, khoáng vật không bền vững trong điều kiện bề mặt vỏ Trái Đất.

Các yếu tố gây nên phong hoá: nước, gió, sự dao động về nhiệt độ, oxy, khí carbonic của không khí, hoạt động sống của các sinh vật. Cường độ phong hoá phụ thuộc vào khí hậu, địa hình, thành phần hoá học của đá và điều kiện thuỷ địa hoá.

Phong hoá lý học gây nên sự phá vỡ các đá, khoáng vật.

Phong hoá hoá học làm cho khoáng vật bị hoà tan, bị oxy hoá và hydrat hoá, để tạo nên những sản phẩm mới bền vững trong đới phong hoá.

Trong quá trình phong hoá sinh học có sự tham gia của thực vật và các sinh vật (bacteri).

Cả 3 loại phong hoá này liên quan mật thiết với nhau, xảy ra đồng thời, nhưng có thể quá trình này xảy ra mạnh mẽ hơn quá trình kia, phụ thuộc vào một loạt các điều kiện bên ngoài.

Quá trình phong hoá không chỉ xảy ra ở đất liền mà còn xảy ra trong thuỷ quyển - ở đáy đại dương và biển. Ở đây, do có độ mặn của nước biển, nhiệt độ, áp suất và chế độ khí, các khoáng vật và đá sẽ bị phá huỷ.

Trong quá trình phong hoá, sự bền vững của các khoáng vật tạo đá chính có khác nhau. Sự bền vững đó ngược lại với thứ tự kết tinh của chúng từ dung thể magma.

Khoáng vật bền vững nhất là thạch anh. Kém bền vững nhất là olivin. Biotit, amphibol, pyroxen kém bền vững hơn microclin, plagioclas, muscovit. So với plagioclas axit thì plagioclas bazơ rất dễ bị phong hoá. Do đó, các đá siêu mafic và mafic dễ bị phong hoá hơn đá axit.

Các khoáng vật oxit rất bền vững trong quá trình phong hoá - Đó là spinel, rutil, anatas, corindon. Các khoáng vật silicat như tourmalin, topaz, zircon, khoáng vật kim cương, platin cũng rất bền vững. Các khoáng vật được tạo thành trong quá trình biến chất như granat, disten, sillimanit, sphen... là những khoáng vật bền vững trong quá trình phong hoá. Ngược lại, sulfua dễ dàng bị phân huỷ để tạo nên nhiều khoáng vật thứ sinh khác.

Trong quá trình phong hoá hoá học, các khoáng vật và đá bị phân huỷ và tạo nên khoáng vật mới, bền vững trong điều kiện trên mặt đất. Sự phân huỷ hoá học liên quan tới nhiều phản ứng hoá học; quan trọng hơn cả là quá trình thuỷ phân, oxy hoá (trong một số trường hợp là quá trình khử), và hydrat hoá.

Quá trình thuỷ phân

Quá trình thuỷ phân là quá trình xảy ra do các phản ứng giữa ion H^+ và OH^- của nước với các ion của khoáng vật. Trong quá trình này silicat hoà tan chậm và tạo nên sản phẩm thứ sinh. Ví dụ, feldspar kali bị thuỷ phân và tạo nên kaolinit (quá trình thuỷ phân thường trùng với sự tác dụng của axit sulfuric).

$$K[AlSi_3O_8] + H_2O + CO_2 \rightarrow \underset{\text{kaolinit}}{Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8} + K_2CO_3 + SiO_2$$

Quá trình oxy hoá

Quá trình oxy hoá xảy ra trong nước và trong khí quyển có oxy tự do. Quá trình này thường xảy ra đối với Fe. Các khoáng vật chứa Fe^{2+} chuyển sang Fe^{3+}, khoáng vật sẽ bị phân hủy. Quá trình oxy hoá thường xảy ra cùng với quá trình hydrat hoá - đặc trưng cho quá trình biểu sinh. Trên bề mặt các đá và khoáng vật, khắp nơi đều thấy có hydroxit Fe màu nâu. Trong các mỏ quặng sulfua sắt, chúng tạo nên một lớp dày "mũ sắt"- Đó là dấu hiệu tốt cho việc tìm quặng.

Quá trình khử

Quá trình khử là quá trình ngược lại với quá trình oxy hoá. Quá trình này xảy ra với sự xuất hiện vật chất hữu cơ (carbon) và sự tác dụng của vi sinh trong các lớp đất và trong các đầm nước thiếu oxi tự do.

Ví dụ: $Fe_2O_3.nH_2O + 2C \rightarrow 2FeCO_3 + nH_2O$

Quá trình hợp nước

Sự tạo thành hydroxit Fe, Mn, thạch cao, opal và nhiều khoáng vật mới khác rất đặc trưng đối với vỏ phong hoá.

$$Fe_2O_3 + nH_2O \rightarrow Fe_2O_3.nH_2O$$

Tất cả các quá trình nêu trên thường xảy ra đồng thời với nhau và phổ biến trong đới biểu sinh. Các quá trình đó xảy ra với sự tăng thể tích của vật chất. Trong quá trình phong hoá các vi sinh vật đóng vai trò quan trọng, nó làm tăng lên hoặc đôi khi làm thay đổi điều kiện oxy hoá khử.

Do tác dụng của phong hoá lý học, hoá học và sinh học, các khoáng vật silicat và alumosilicat sẽ bị phân hủy. Trong quá trình này, một số nguyên tố như K, Na, Ca, Mg, Fe^{2+} sẽ bị mang đi. Những sản phẩm khó hoà tan sẽ lắng đọng lại như Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, SiO_2.

Các sản phẩm hoà tan được đưa ra khỏi đới phong hoá và có thể di chuyển đi khoảng cách xa, một số nguyên tố được di chuyển ra biển, đại dương. Trong điều kiện thuận lợi của môi trường, các sản phẩm hoà tan sẽ lắng đọng ở dạng kh oáng vật.

Những sản phẩm khó hòa tan còn lại tại chỗ hoặc di chuyển rất ít. Chúng tạo nên vỏ phong hoá. Trong thành phần của vỏ phong hoá, phụ thuộc vào cường độ của quá trình phong hoá sẽ có khoáng vật thứ sinh (biểu sinh) và khoáng vật nguyên sinh không bị phong hoá. Số lượng của chúng có thể khác nhau. Giữa đá gốc và vỏ phong hoá có sự chuyển đổi từ từ.

Hướng phong hoá và thành phần khoáng vật biểu sinh phụ thuộc vào nhiều yếu tố: thành phần khoáng vật, cấu trúc đá, điều kiện khí hậu, địa hình và thuỷ địa hoá của vùng. Chính những yếu tố này quyết định sự thành tạo các loại vỏ phong hoá.

Phong hoá laterit: Các loại đá magma giàu khoáng vật alumosilicat, trong điều kiện khí hậu nóng, ẩm, đặc biệt có sự thay đổi theo chu kỳ giữa các mùa khô và mưa rất dễ bị biến đổi (Châu Phi, Nam Mỹ, Đông Nam Châu Á). Những điều kiện này cần thiết cho sự phân huỷ mãnh liệt các đá magma. Sự phân huỷ hoá học được biểu hiện bởi sự mang đi H_2SiO_4 và các nguyên tố kiềm, cùng với sự thành tạo các oxit nhôm và sắt tại chỗ. Quá trình phong hoá thường cho một số mỏ quặng quan trọng với những tổ hợp khoáng vật rất đặc trưng

- *Laterit:* Laterit là các thành tạo tàn dư trong quá trình phong hoá các đá axit, kiềm và đá mafic. Laterit được tạo nên từ các khoáng vật của nhôm: Diaspo, boehmit, gibsit, hydroxit sắt. Những khoáng vật này tồn tại dưới dạng vô định hình, dạng ẩn tinh không có dạng tinh thể hoặc dạng kết tinh rõ ràng

Ngoài ra trong laterit còn có một số khoáng vật sét: kaolinit, hydromica ...

- *Bauxit*: Bauxit là loại đá trầm tích hoặc tàn tích, là quặng nhôm. Bauxit được tạo nên từ khoáng vật giàu nhôm: diaspo, boehmit, gibsit với tạp chất hydroxit sắt, clorit sắt, kaolinit, thạch anh, một số khoáng vật của titan như ilmenit, rutil.

Trong quá trình biến chất, bauxit chuyển thành corindon và nazdak.

Mỏ silicat chứa nikel. Trong quá trình phong hoá, các đá siêu mafic bị biến đổi, sẽ xuất hiện nontronit. Đó là khoáng vật có thành phần không cố định (chứa Ni, Mg ← Ni), ngoài ra còn có montmorilonit, hydroxit sắt, mangan (đôi khi với Co), chalcedon, opal, magnesit, calcit, thạch anh. Đồng thời với sự thành tạo mỏ quặng silicat chứa Ni, còn có mỏ quặng Fe, Mn, Co và mỏ quặng magnesit. Magnesit được thành tạo trong quá trình thuỷ phân serpentin, cùng với sự tác dụng của CO_2.

$$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8 + H_2O + CO_2 \rightarrow MgCO_3 + SiO_2.nH_2O$$

Magnesit

Mỏ kaolinit: Kaolinit được thành tạo do phong hoá granit, pegmatit, gneis trong điều kiện khí hậu ôn hoà, môi trường axit yếu hoặc trung tính. Cùng với kaolinit còn có mặt một số khoáng vật khác như haloizit, chalcedon... và các thể sót của đá gốc. Mỏ kaolinit lớn trên thế giới như mỏ ở Ucraina, Uran, Tây Xibia. Ở Việt Nam, có mỏ kaolinit, Thạch Khoán - Phú Thọ; Yên Bái, Lào Cai v.v...

Mỏ sulfua thứ sinh: Mỏ sulfua nhiệt dịch rất dễ bị phong hoá trong điều kiện trên mặt đất. Các khoáng vật quặng, chủ yếu là sulfua rất dễ bị phân huỷ để chuyển thành khoáng vật sulfat hoặc oxit, carbonat, phosphat. Trong quá trình này sẽ hình thành các đới khác nhau: đới oxy hoá của mỏ sulfua hoặc "mũ sắt" tập trung ở phần trên của mỏ. "Mũ sắt " là dấu hiệu tìm kiếm quặng quan trọng - nó chỉ ra sự phân bố mỏ quặng sulfua ở dưới sâu (xem phần mô tả sulfua).

Đặc biệt, trong một số trường hợp, ở đới mũ sắt, sự lắng đọng vàng rất đặc trưng, không những đối với mỏ vàng mà cả một số mỏ khác. Trong các mỏ quặng uran, có mặt nhiều khoáng vật thứ sinh ở đới oxy hoá như uranophan, kasolit, autunit, torbernit, sulfat và carbonat uran. Những khoáng vật của đới oxi hoá phản ánh thành phần hoá học và khoáng vật của quặng nguyên sinh. Do đó chúng là dấu hiệu quan trọng trong việc tìm kiếm quặng.

3.2.2. Các tổ hợp khoáng vật của một số đá trầm tích và quặng trầm tích

Sản phẩm phong hoá có thể tồn tại tại chỗ phá hủy đá gốc hoặc di chuyển đi những khoảng cách khác nhau. Nếu sản phẩm phong hoá tồn tại tại chỗ phá huỷ đá gốc và quặng thì sẽ xuất hiện vỏ phong hoá. Song, đa số sản phẩm phong hoá bị di chuyển do dòng nước, gió, băng hà. Vai trò của dòng nước trong quá trình này rất quan trọng; một khối lượng lớn vật chất được di chuyển là do dòng nước. Những sản phẩm đó có thể tồn tại ở dạng rắn để tạo nên các trầm tích cơ học hoặc ở dạng dung dịch để tạo nên trầm tích hoá học và sinh - hoá học. Do đó rất nhiều tổ hợp khoáng vật trầm tích được thành tạo.

Theo các dấu hiệu sinh thành, có nghĩa là theo điều kiện thành tạo, tất cả các đá trầm tích có thể được chia làm ba nhóm với tổ hợp khoáng vật đặc trưng.

Tổ hợp khoáng vật trong đá trầm tích cơ học

Các đá vụn cơ học được tạo nên từ trầm tích cơ học, như cuội, sỏi, cát... Khoáng vật mới không xuất hiện trong quá trình phá huỷ cơ học các đá và quặng. Song, trong quá trình làm vỡ vụn đá, di chuyển các vật liệu vụn bằng dòng nước sẽ xảy ra quá trình tạo mỏ sa khoáng của nhiều khoáng vật quý: kim cương, vàng, bạch kim, casiterit, scheelit, zircon, monazit, granat, ruby, saphir, rutil, ilmenit, magnetit...

Thực tế không gặp trong một mỏ đầy đủ các khoáng vật nêu trên. Trong mỏ sa khoáng của kim cương thường có mặt pyrop, ilmenit, olivin, diopsit, grosular.

Trong mỏ sa khoáng vàng, đặc trưng là magnetit, ilmenit, zircon, apatit, sphen, granat, cordierit, một số khoáng vật của đá xâm nhập axit và trung tính, ngoài ra còn có khoáng vật của đá biến chất.

Trong mỏ sa khoáng, ngoài các khoáng vật quặng quí có giá trị thực tế, còn có các khoáng vật bền vững trong quá trình phong hoá: thạch anh, granat, titanit, tourmalin, andalusit, sillimanit, disten, pyroxen, amphibol, spinel, fluorit, apatit...

Tổ hợp khoáng vật trong đá trầm tích hoá học

Muối là trầm tích hoá học điển hình được lắng đọng từ dung dịch thật. Sự lắng đọng xảy ra ở những bể khép kín, vũng vịnh, đầm muối. Do nước bay hơi, tạo dung dịch bão hoà, dẫn tới sự kết tinh muối.

Trong các trầm tích muối đặc trưng là các khoáng vật thạch cao $Ca[SO_4].2H_2O$, anhydrit $Ca[SO_4]$, halit NaCl, sylvin KCl, carnalit $KMgCl_3.6H_2O$. Các khoáng vật mirabilit, bishofit $MgCl_2.6H_2O$ và borat là những khoáng vật có giá trị thực tế quan trọng.

Bảng 6.5. **Tổ hợp khoáng vật của quặng sắt - mangan trầm tích**

Chủ yếu	Thứ yếu	Có giá trị thực tế
Quặng sắt trầm tích		
Hydrogoetit	Pyrit	Hydrogoetit
Goetit	Vivianit	Goetit
Chamosit	Barit	Chabasit
Thuringit	Psilomelan	Thuringit
Siderit	Rodochrosit	Siderit
	Apatit	
	Hematit	
	Chalcedon	
Quặng mangan trầm tích		
Psilomelan	Glauconit	Psilomelan
Pyrolusit	Chamosit	Pyrolusit
Manganit	Barit	Manganit
Rodochrosit	Marcasit	Rodochrosit
Manganocalcit	Pyrit	
Opal	Apatit	
Hydrogoetit		

Tổ hợp khoáng vật đặc trưng cho trầm tích sinh - hoá

- Các khoáng vật của đá trầm tích sắt, mangan có nguồn gốc trầm tích hoá học và sinh học. Chúng thành tạo trong môi trường biển hoặc hồ. Sự lắng đọng xảy ra từ dung dịch keo liên quan với sự thay đổi điều kiện hoá lý. Ví dụ, khi nước lục địa hoà với dung dịch muối biển, hoặc nhờ tác dụng của axit gumit với sự hoạt động của bacteri tạo sắt. Ở đây, chế độ oxy hoá của môi trường có giá trị lớn trong việc thành tạo khoáng vật. Phụ thuộc vào lượng oxy tự do, các khoáng vật hydrogoetit, hematit, carbonat (siderit), silicat (clorit sắt) được thành tạo. Trong tự nhiên, limonit phổ biến hơn cả. Đó là hỗn hợp cơ học của hydroxit sắt với vật liệu sét và một ít cát.

- Các khoáng vật trong trầm tích mangan kém phổ biến hơn so với trong trầm tích sắt, nhưng có giá trị thực tế quan trọng. Khoáng vật mangan thành tạo ở dưới sâu hơn và thường gặp pyrolusit hoặc rodochrosit.

- Phosphorit có nguồn gốc thành tạo bằng con đường sinh hoá. Phosphorit thường thành tạo trong vùng biển nông có độ muối trung bình, phospho do sinh vật cung cấp.

Cùng với phosphorit thường gặp glauconit, hydroxit sắt, carbonat, khoáng vật sét, chalcedon, marcasit.

- Ngoài ra, bằng con đường sinh hoá, khoáng vật lưu huỳnh được thành tạo. Bacteri phân huỷ vật chất hữu cơ và cả sulfat, sulfur. Khí sulfua hydro được di chuyển lên phía trên, rơi vào môi trường oxy hoá, sẽ bị oxy ho á và tạo nên lưu huỳnh.

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$$

Cùng với lưu huỳnh còn có mặt một loạt khoáng vật như thạch cao, calcit, celestitn và bitum.

3.3. Quá trình biến chất và tổ hợp khoáng vật cộng sinh trong đá biến chất

Do sự chuyển động của vỏ Trái Đất, đá trầm tích và đá magma có thể chịu tác động của nhiệt độ, áp suất cao và các dung dịch khí - lỏng. Dưới sự tác động đó, chúng sẽ bị biến đổi. Tập hợp các quá trình gây biến đổi đá được gọi là quá trình biến chất.

Nguồn năng lượng cung cấp cho quá trình biến chất:

- Quá trình phân huỷ hạt nhân.
- Liên quan với gradien địa nhiệt.
- Ở gần đá nóng chảy.

Tuy nhiên nguồn nhiệt 2 và 3 cũng là hệ quả của quá trình phóng xạ. Còn áp suất liên quan với sự nén ép của lớp đá nằm phía trên.

Quá trình biến chất biểu hiện chủ yếu bằng sự mất nước, tái kết tinh các đá và các khoáng vật trong đá.

Trong quá trình biến chất, nếu lượng H_2O và CO_2 thay đổi nhiều, còn hàm lượng các nguyên tố khác của đá không đổi thì chỉ xảy ra quá trình mất nước và tái kết tinh đá. Nếu hàm lượng các nguyên tố hoá học thay đổi trong quá trình biến chất, có nghĩa là có sự mang đến và mang đi của một số nguyên tố, sẽ dẫn tới hiện tượng thay thế trao đổi và thành tạo skarn. Trong quá trình siêu biến chất, thường xảy ra hiện tượng granit hoá. Trong thành phần của vỏ Trái Đất, ở lục địa đá biến chất chiếm lượng chủ yếu.

Các dạng biến chất

- Biến chất nhiệt liên quan với sự biến đổi đá dưới tác dụng của nhiệt độ. Do tái kết tinh, đá bị biến đổi đôi chút về thành phần khoáng vật và cấu trúc.

- Biến chất động lực xảy ra do sự nhấn chìm các đá tới độ sâu lớn và do chuyển động kiến tạo. Các khoáng vật mới được thành tạo dưới tác dụng của áp suất thuỷ tĩnh (trường hợp đá bị nhấn chìm) và áp suất định hướng (do sự chuyển động kiến tạo).

- Biến chất tiếp xúc liên quan với sự xâm nhập của khối đá magma vào đá vây quanh. Dưới tác dụng của nhiệt độ và dung dịch, các khoáng vật mới được thành tạo có thành phần trung gian giữa đá magma và đá vây quanh.

- Biến chất khu vực hoặc biến chất nhiệt động xảy ra ở độ sâu lớn do tác dụng đồng thời của cả nhiệt độ và áp suất. Đại diện của đá biến chất sâu là gneis và micmatit. Trong quá trình biến chất sâu, các dung dịch khí - lỏng giàu kiềm và silic gây nên hiện tượng trao đổi và tái kết tinh. Tập hợp toàn bộ quá trình này dẫn tới thành tạo đá dạng granit hoặc được gọi là quá trình granit hoá.

Đặc trưng khoáng vật của đá biến chất

Đá trầm tích và đá magma bị biến đổi trong quá trình biến chất để tạo nên đá biến chất vẫn giữ nguyên dạng phân bố ban đầu. Thành phần của đá biến chất phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất và phụ thuộc vào đá ban đầu. Thành phần khoáng vật của đá biến chất rất khác nhau: chúng có thể được tạo nên từ một khoáng vật như thạch anh (quarzit), calcit (đá hoa) hoặc từ nhiều khoáng vật silicat phức tạp. Các khoáng vật chủ yếu tạo nên đá biến chất là thạch anh, feldspar, mica, pyroxen, amphibol. Ngoài ra còn có nhiều khoáng vật đặc trưng của đá biến chất như granat, andalusit disten, sillimanit, cordierit, scapolit,... Trong đá biến chất yếu còn có các khoáng vật đặc trưng như talc, clorit, actinolit, epidot, zoisit, carbonat.

***Bảng 6.6.* Tổ hợp khoáng vật chủ yếu của đá biến chất**

(Phụ thuộc vào thành phần đá ban đầu;Theo Maracusev A.A.)

Đá ban đầu	Đá biến chất	Khoáng vật chủ yếu
Đá sét	Đá sừng	Thạch anh, feldspar, andalusit, cordierit, magnetit, biotit
	Gneis	Thạch anh, feldspar, biotit, muscovit, staurolit, sillimanit, andalusit, cordierit, granat.
	Đá phiến mica	Thạch anh, muscovit, biotit, clorit, andalusit, sillimanit, disten, staurolit, almandin, cloritoit, albit.
Đá phấn, tuf vôi, grauwack, đá phun trào mafic, gabroid và tuf	Đá sừng pyroxen	Feldspar, pyroxen, thạch anh, amphibol.
	Amphibolit; đá phiến pyroxen - plagioclas bazơ	Plagioclas, hornblend, diopsit (hypersthen), granat.
	Đá phiến clorit	Albit, epidot, clorit, actinolit, thạch anh, calcit...
	Eclogit	Granat, pyroxen, amphibol, plagioclas, disten, zoisit.
Phun trào axit, granitoid, cát kết, cát thạch anh	Đá phiến sericit	Sericit, albit, thạch anh, clorit.
	Gneis	Thạch anh, feldspar, biotit.
	Quarzit	Thạch anh và khoáng vật phụ: mica, feldspar, sillimanit, disten, diopsit, tremolit, apatit...
Đá vôi dolomit, magnesit	Đá hoa	Calcit, dolomit, magnesit, diopsit, forsterit, spinel, phlogopit, talc...
Bauxit, laterit	Nazdak	Corindon, diaspo, spinel, hematit, magnetit.

Đa số các khoáng vật của đá biến chất không có dạng tinh thể đặc biệt, song một số khoáng vật có dạng tinh thể đẹp như granat, tourmalin... Các khoáng vật dạng tấm

vảy cũng rất phổ biến trong đá biến chất ; chúng liên quan với điều kiện kết tinh dưới áp suất lớn - khoáng vật biotit, muscovit...

Nói chung, thành phần khoáng vật của đá biến chất không những phụ thuộc vào mức độ biến chất mà còn phụ thuộc vào thành phần đá ban đầu (Bảng 6. 6).

3.4. Tổ hợp khoáng vật của đá Mặt Trăng và Thiên thạch

Nghiên cứu chi tiết đặc điểm khoáng vật của Mặt Trăng và Thiên thạch không thuộc phạm vi giáo trình này, song hiểu biết về chúng có một ý nghĩa khoa học lớn. Do đó, ở đây chỉ đề cập tới những khoáng vật phổ biến trong đá Mặt Trăng và Thiên thạch.

3.4.1. Mặt Trăng

Mặt Trăng là một thể rắn được tạo nên chủ yếu từ silicat, mặt khác, ở Mặt Trăng không có sự sống và không có kim loại bị oxy hoá, ví dụ như Fe^{3+}, không có khí quyển và thuỷ quyển. Ở Mặt Trăng có nơi lồi - được coi như "núi", nơi lõm - được coi như "biển". "Biển "của Mặt Trăng được tạo nên từ đá magma giống như bazan của Trái Đất; còn "núi" của Mặt Trăng được tạo nên từ đá gần giống như gabro - anorthosit.

Bảng 6.7. **Tổ hợp khoáng vật trong đá của Mặt Trăng**

Khoáng vật chính (~90%)	Khoáng vật thứ yếu (1 - 10%)	Khoáng vật phụ (~1%)	Có giá trị thực tế
Pyroxen	Olivin	Fe, Cu, Fe-Ni	Ngày nay chưa thấy có giá trị thực tế
Plagioclas	Cristobalit	Cohenit Fe_3C	
Ilmenit	Pyroxferoit - $CaFe_6[SiO_3]_7$	Schreibersit $(Ze,Ni,Co)_3P$	
	Tridymit	Troilit	
		Cromit	
		Spinel	
		Peropskit	
		Rutil	
		Zircon	
		Apatit	
		Tranquilityit $(Fe,Y,Ca,Mn)(Ti,Si,Zr,Cr)O_3$ feldspar kali, thạch anh	

Thành phần khoáng vật trong bazan của Mặt Trăng: Pyroxen giàu sắt, tới 50%; plagioclas (anorthit) ~ 30%, ilmenit tới 18%, olivin, cristobalit, tridymit (1 - 10%), K-feldspar, apatit, zircon, spinel, cromit, Fe, Cu, troilit (FeS), cohenit Fe_3C, schreibersit $(Fe, Ni,Co)_3P$ chiếm lượng < 1%. So với bazan ở Trái Đất, bazan của Mặt Trăng giàu Fe, Ni, Ti, V, Zr, Hf, Y, Sc, nhưng nghèo kiềm, đặc biệt là Na, K, Rb, Cs.

3.4.2. Thiên thạch

Thiên thạch là những mảnh của các thể vũ trụ rơi xuống mặt đất. Đã có nhiều dẫn liệu khoa học chứng minh chúng là các mảnh của các vật thể vũ trụ thuộc hệ thống Mặt Trời. Kích thước của các mảnh Thiên thạch từ vài phần milimét đến vài mét theo bề ngang. Các Thiên thạch chia làm 3 loại: 1. Thiên thạch sắt (siderit), 2. Đá sắt (siderolit), 3. Đá (aerolit). Trong số Thiên thạch có hơn 90% Thiên thạch đá, 7,2% Thiên thạch sắt và đá sắt.

Thiên thạch sắt hầu như được tạo nên từ Fe và Ni, đôi khi có mặt một số khoáng vật như troilit FeS, schreibersit $(Fe, Ni, Co)_3P$, cohenit Fe_3C, graphit C...

Thiên thạch đá sắt được tạo nên từ khoáng vật sắt - niken và silicat. Có mặt các khoáng vật olivin (tới 40%), anorthit, orthopyroxen...

Thiên thạch đá. Theo cấu trúc, thiên thạch đá được chia làm hai nhóm: chondrit và achondrit.

- Chondrit có kích thước nhỏ, khoảng 1mm theo tiết diện ngang hoặc nhỏ hơn, có hình dạng tròn, được tạo nên từ olivin (40 - 45%), pyroxen thoi (30%), Fe - Ni (10 - 15%), plagioclas (10%), troilit (5 - 6%) và một số khoáng vật khác.

- Achondrit có kích thước lớn hơn, hàm lượng Fe - Ni rất ít. Achondrit được tạo nên từ olivin (12 - 13%), pyroxen thoi (50%), diopsit (12%), plagioclas (25%), khoáng vật Fe - Ni (~ 1%).

Về thành phần khoáng vật, các Thiên thạch khác đá của Trái Đất bởi sự có mặt của các khoáng vật: kamacit, taenit, awaruit (Ni_3Fe), một số carbua, nitrua, clorua... như cohenit Fe_3C, heksonit $(Fe,Ni)_{23}C_6$, perit $(Ni,Fe)_n(Si,P)_m$, carlsbergit CrNi, osbornit TiN, lowrensit $FeCl_2$... Tất cả những khoáng vật này chỉ có mặt trong Thiên thạch. Rất nhiều sulfua hiếm gặp hoặc không gặp ở Trái Đất thì lại rất phổ biến trong Thiên thạch như troilit FeS, alabandin MnS ; Đặc biệt một số sulfua calci, crom và sulfua chứa kim loại kiềm chỉ gặp ở Thiên thạch như oldhamit CaS, brezinait Cr_3S_4, daubreelit $FeCr_2S_4$, dirphoserit $K_3(Na,Cu)(Fe,Ni)_{12}S_{11}$. Một số khoáng vật phosphat chỉ gặp trong Thiên thạch như farringtonit $Mg_3[PO_4]_2$, brianit $Na_2CaMg[PO_4]_2$; Một loạt khoáng vật silicat cũng chưa tìm thấy ở Trái Đất như ureyit $NaCr[Si_2O_6]$, krinovit $NaMg_2[Cr\ Si_3O_{10}]$ và một số khoáng vật khác.

Khoáng vật có nguồn gốc hỗn hợp vũ trụ và Trái Đất xuất hiện khi có sự tác động mạnh do sự rơi của Thiên thạch xuống các đá của mặt đất được gọi là *tectit*. Chúng có kích thước nhỏ, nặng khoảng 200 - 300g. Về thành phần và cấu trúc, tectit không giống khoáng vật của đá ở mặt đất, kể cả opxidian. Trong tự nhiên, tìm thấy tectit ở dạng vành phân tán, đôi khi ở diện tích lớn. Thành phần của tectit chiếm tới 70 - 75% SiO_2.

Ở Việt Nam, tectit tìm thấy ở nhiều nơi như Vĩnh Phúc và một số nơi ở khu vực miền Trung.

Chương 7

HỆ THỐNG VÀ PHÂN LOẠI KHOÁNG VẬT

1. NGUYÊN TẮC PHÂN LOẠI KHOÁNG VẬT

Các khoáng vật được phân loại theo nguyên tắc hoá tinh thể có nghĩa là trên cơ sở các đặc trưng về thành phần hoá học và cấu trúc tinh thể.

Hệ thống phân loại :

Kiểu	Phân biệt các loại vật chất
↓	
Lớp	Phân biệt thành phần hóa học và dạng cấu trúc của khoáng vật
↓	
Lớp phụ	Có đặc điểm riêng về thành phần, cấu trúc tương tự
↓	
Nhóm	Bao gồm những khoáng vật tương tự nhau về thành phần và cấu trúc
↓	
Khoáng vật	Từng khoáng vật đặc trưng bởi thành phần, cấu trúc, hình thái và đặc điểm vật lý

Ngoài ra, còn có nhiều cách phân loại dựa trên cơ sở khác nhau như theo nguồn gốc khoáng vật, theo thành phần, theo tính chất vật lý.

2. PHÂN LOẠI

Đến nay vẫn có nhiều cách phân loại khác nhau. Tuy nhiên các cách phân loại vẫn thống nhất trên nguyên tắc chung là cơ sở hóa tinh thể.

Trong khi mô tả khoáng vật, có thể tổ hợp một số lớp như borat, carbonat, nitrat vào loại hợp chất muối của axit kiểu H_nXO_3 và phosphat, arsenat, vanadat, sulfat, wolframat, molybdat vào loại hợp chất muối của axit kiểu H_nXO_4 .

Bảng 7.1. **Một số cách phân loại khoáng vật**

Phân loại theo Lazarenco	Phân loại theo Dana, Strunz	Phân loại dùng cho giáo trình này
Kiểu I. Chất đơn giản	1. Nguyên tố tự sinh	Kiểu I. Khoáng vật hợp chất vô cơ
1- Kim loại	2. Sulfua	Lớp 1. Chất đơn giản
2- Nửa kim loại	3. Sulfo-muối	- Kim loại
3- Carbon	4. Oxit.	- Nửa kim loại
Kiểu II. Sulfua và các hợp chất tương tự	- Loại đơn giản và phức tạp	- Á kim
1- Sulfua	- Hydroxit	Lớp 2. Sulfua và các hợp chất tương tự
2- Disulfua	5. Halogenua	- Sulfua
3- Sulfo-muối	6. Carbonat	- Disulfua
4- Telurua	7. Nitrat	- Sulfo-muối
Kiểu III. Các hợp chất của oxi	8. Borat	- Arsenua, Telurua
1- Oxit - hydroxit	9. Phosphat	Lớp 3. Halogenua
2- Silicat	10. Sufat	Florua
3- Borat	11. Wolframat	Clorua
4- Phosphat và hợp chất tương tự	12.Silicat	Bromua, Iodua
5- Carbonat		Lớp 4. Oxit và hydroxit
6- wolframat và molybdat		Lớp 5. Silicat và alumosilicat
7- Cromat		Lớp 6. Borat
8- Sulfat		Lớp 7. Carbonat
9- Nitrat		Lớp 8. Nitrat
Kiểu IV. Halogenua		Lớp 9. Phosphat, arsenat, vanadat
1- Florua		Lớp 10. Sulfat
2- Clorua		Lớp 11. Wolframat và molybdat
3 - Bromua, Iodua		Kiểu II. Các hợp chất hữu cơ
Kiểu V. Hợp chất hữu cơ		

Chương 8

CÁC CHẤT ĐƠN GIẢN - NGUYÊN TỐ TỰ SINH

1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG

Các chất đơn giản là khoáng vật của các nguyên tố tự sinh. Chúng có cấu trúc như nhau hoặc gần giống nhau, các tính chất cũng tương tự.

Kim loại: Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Os, Ir, Pt, Hg, Zn , Sn,...

Nửa kim loại: As, Sb, Bi.

Á kim: C, S, Se, Te...

Dạng liên kết hoá học sẽ quyết định đặc điểm hoá tinh thể của chúng.

Các khoáng vật kim loại có mối liên kết kim loại, đặc trưng bởi cấu trúc phối trí với luật xếp cầu lập phương hoặc sáu phương. Tất cả các kim loại đều có tính dẫn nhiệt, dẫn điện, ánh kim loại mạnh, tỷ trọng cao phụ thuộc vào trọng lượng nguyên tử của nguyên tố. Đa số kim loại tự sinh có tính dẻo cao, độ cứng trung bình (3 - 4). Chỉ riêng khoáng vật của Osmi có mối liên kết cộng hoá trị, có tính giòn cao và độ cứng cao (6). Các khoáng vật kim loại còn được đặc trưng bởi tính thay thế đồng hình, tạo nên những khoáng vật trung gian về thành phần với cấu trúc ổn định. Sự phân huỷ dung dịch rắn cũng rất phổ biến đối với các khoáng vậ t này.

Các nguyên tố nửa kim loại tự sinh với mối liên kết hỗn hợp kim loại - cộng hoá trị, trong dãy Bi - Sb - As, thì mối liên kết cộng hoá trị tăng từ Bi đến As và cấu trúc phối trí biến dạng chuyển dần sang cấu trúc lớp. Cũng từ Bi đến As độ cứng tăng, ánh kim chuyển dần sang ánh nửa kim loại. Nhờ có mối liên kết tàn dư giữa các lớp mà Bi có tính dẫn điện cao và cát khai hoàn toàn.

Các nguyên tố á kim C, S, Se, Te có mối liên kết cộng hoá trị tăng dần từ Te đến S và đạt cực đại ở khoáng vật kim cương. Các khoáng vật Se, Te, S có độ cứng thấp, tính giòn cao. Ngược lại, kim cương có độ cứng cao (10).

Các khoáng vật của chất đơn giản ít phổ biến trong tự nhiên. Riêng graphit (C) và lưu huỳnh (S) phổ biến hơn. Sự thành tạo của chúng thường liên quan đến quá trình nội sinh (kim cương trong kimberlit, bạch kim trong đá siêu mafic, vàng trong các mạch nhiệt dịch...). Khoáng vật graphit được thành tạo trong quá trình biến chất.

Riêng lưu huỳnh được thành tạo trong quá trình hoạt động núi lửa (phun khí) hoặc được thành tạo trong quá trình biểu sinh do phá huỷ thạch cao và có sự tham gia của vi sinh vật. Sắt tự sinh (Fe) có nguồn gốc chủ yếu từ Thiên thạch. Các khoáng vật của lớp này có giá trị cao trong thực tế.

2. MÔ TẢ KHOÁNG VẬT

Nhóm Vàng (Au)

Trong nhóm vàng sẽ mô tả các khoáng vật đồng (Cu), bạc (Ag), vàng (Au) và elektrum (Au, Ag). Các khoáng vật nhóm này kết tinh trong hệ lập phương với dạng đối xứng m3m ($3L_4 4L_3 6L_2 9PC$). Cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi ô mạng tâm mặt.

Các khoáng vật nhóm vàng có dạng tinh thể, dạng cành cây, dạng hạt. Chúng có nguồn gốc nhiệt dịch, chúng có thể được thành tạo trên bề mặt do quá trình oxi hoá khoáng vật sulfua sắt, sulfua đồng có chứa vàng. Vàng sẽ được giải phóng và tích tụ lại.

Đồng - Cu

Khoáng vật đồng thường tinh khiết, nhưng đôi khi chứa tạp chất Ag, Au, Fe (tới 2,5%) có khi hàm lượng vàng (Au) tới 2 - 3% hoặc tới 11,6%. Hệ lập phương, ô mạng cấu trúc chứa 4 Cu. Nhóm không gian Fm3m; a_0 = 3,6077 Å. Rất hiếm khi gặp tinh thể dạng lập phương, thường có dạng cành cây hoặc khối đặc sít, dạng sợi.

Màu đồng đỏ đặc trưng. Vết vạch sáng, ánh kim loại. Hệ số phản xạ R = 90%. Độ cứng 2,5 - 3. Tỷ trọng 8,5 - 8,9. Có thể kéo thành sợi, dẻo; có tính dẫn điện cao.

Nguồn gốc: Đồng thường có ở đới oxi hoá của các mỏ đồng trong các tổ hợp với chalcosin, cuprit, bornit, limonit, malachit, calcit. Đồng cũng có nguồn gốc nhiệt dịch nhiệt độ thấp.

Ứng dụng: Đồng được sử dụng trong kỹ thuật điện, chế tạo các hợp kim với Sn, Zn, Ni...

Ở Việt Nam, đồng có ở hai mỏ lớn là Bản Xang, Bản Phúc gần Tạ Khoa (Sơn La), mỏ Sinh Quyền (Lào Cai).

Bạc - Ag

Trong khoáng vật thường có các tạp chất Au (tới 10%), Cu (ít), Bi tới 5%), Sb (tới 11%), Hg (tới 5%, thậm chí tới 30,7%).

Hệ lập phương, ô mạng cấu trúc chứa 4 Ag. Nhóm không gian Fm3m.

a_0 = 4,0772 Å.

Tinh thể có dạng cành cây, tấm mỏng dạng sợi.

Màu bạc, đôi khi trên bề mặt có vết bám màu đen. Vết vạch màu trắng bạc. Ánh kim loại. Hệ số phản xạ R = 95%. Độ cứng: 2,5 - 3,0. Tỷ trọng 10,1 - 11,1: rất dẻo, bạc có tính dẫn điện cao.

Nguồn gốc: Khoáng vật bạc thường gặp trong các mạch nhiệt dịch cùng với các khoáng vật sulfua và trong đới oxi hoá của các mỏ bạc, một số mỏ đa kim loại, do sự biến đổi của argentit và sunfo - muối phức tạp của bạc.

Ứng dụng: Bạc được dùng làm đồ trang sức, trong các hợp kim và dùng trong việc chụp, in ảnh.

Vàng - Au

Về mặt hoá học, trong tự nhiên hầu như không gặp vàng tinh khiết; chúng thường chứa Ag, Cu, Fe đôi khi có cả các nguyên tố khác để tạo nên dung dịch rắn. Kiến trúc tinh thể - xếp cầu lập phương với ô mạng cơ sở tâm mặt.

Hệ lập phương. Ô mạng cấu trúc chứa 4 Au. Nhóm không gian Fm3m. a_0 = 4,0699 Å. Rất ít khi gặp dạng tinh thể, thường có dạng hạt nhỏ, dạng vảy trong thạch anh, đôi khi tạo nên dạng cành cây, dạng thận.

Màu vàng kim. Vàng chứa bạc có màu sáng hơn. Vàng chứa đồng có màu hơi đỏ. Vết vạch sáng - vàng. Ánh kim, hệ số phản xạ 80 - 84%. Độ cứng 2 - 3. Rất dẻo và dễ kéo thành sợi, dát mỏng. Tỷ trọng phụ thuộc vào tạp chất, dao động (15,6 - 18,3). Đối với vàng sạch tỷ trọng là 19,3. Bền vững về mặt hoá học, không hoà tan trong axit, trừ cường thuỷ.

Biến thể: Elektrum là vàng chứa 20% bạc.

Nguồn gốc: Vàng liên quan tới các đá xâm nhập axit; đặc trưng hơn cả là vàng có nguồn gốc nhiệt dịch. Trong các mạch thạch anh - sulfua, cùng với vàng còn có pyrit, arsenopyrit, galenit, quặng đồng xám, chalcopyrit, bismutin, telurua. Ngoài ra vàng còn có mặt trong quặng của các mỏ đa kim, quặng đồng , quặng kim loại hiếm, uran... Nhờ có tính bền vững hoá học vàng tích tụ trong mỏ sa khoáng.

Ở Việt Nam, vàng có ở nhiều nơi: ở Pắc Lan gần Ngân Sơn, Bồng Miêu (Tam Kỳ) và nhiều nơi khác...

Bạch kim - Pt

Trong tự nhiên không gặp bạch kim tinh khiết. Bạch kim thường tạo các dung dịch rắn với sắt, iridi, paladi, rhodi, osmi, đồng và các kim loại khác. Trong tự nhiên, phổ biến hơn cả là polyxen (Pt, Fe) với hàm lượng Fe - 9 - 11%.

Cấu tạo tinh thể giống vàng.

Hệ lập phương. Ô mạng cấu trúc chứa 4Pt. Nhóm không gian Fm3m. a_0= 3,9100Å. Polyxen thường có dạng hạt không đều. Màu xám thép. Vết vạch ánh trắng. Ánh kim loại. Hệ số phản xạ 65 - 70%. Độ cứng 4 - 4,5. Dẻo. Tỷ trọng của bạch kim rất cao (15 - 19). Đó là dấu hiệu đặc biệt để nhận biết Polyxen. Bạch kim rất khó nóng chảy, nhiệt độ nóng chảy 1771°C. Có tính trơ về mặt hoá học. Polyxen chỉ nóng chảy trong phản ứng ống thổi.

Nguồn gốc: Bạch kim thành tạo trong quá trình magma, có trong các đá siêu mafic (dunit, peridotit, pyroxenit). Cùng với bạch kim là olivin, pyroxen, cromit, magnetit. Trong quá trình phong hoá đá siêu mafic, bạch kim được tích tụ lại tạo thành mỏ sa khoáng.

Ứng dụng: Bạch kim là kim loại quý được dùng để làm các dụng cụ thí nghiệm hoá học đặc biệt, dùng làm đồ trang sức, dùng trong y học.

Nhóm Carbon - C

Trong nhóm carbon có hai khoáng vật là kim cương và graphit. Chúng có cùng thành phần nhưng rất khác nhau về cấu trúc. Chúng đều có mối liên kết cộng hoá trị. Kim cương có cấu trúc phối trí còn graphit có cấu trúc lớp. Thực nghiệm đã chứng minh rằng kim cương là biến thể không bền vững của carbon và khi nung nóng đến nhiệt độ gần 3000°C, không có oxi, chuyển thành graphit. Trong thực tế không tồn tại sự chuyển từ graphit sang kim cương.

Kim cương - C

Trong thành phần của kim cương thường có một lượng nhỏ zol từ 0,13 đến 4,8%. Những zol này là Fe_2O_3, SiO_2, CaO.

Hệ lập phương. Ô mạng cấu trúc chứa 8C. Nhóm không gian Fd3m.

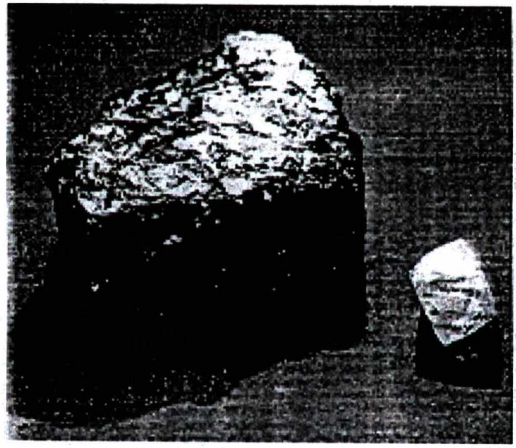
Cấu trúc tinh thể của kim cương gần với mạng lập phương tâm mặt.

Trong 8 hình lập phương nhỏ của ô mạng cơ sở, luân phiên nhau, ở tâm của chúng có những nguyên tử C. Mỗi nguyên tử carbon liên kết với 4 nguyên tử carbon khác và tạo mối liên kết rất bền vững (Hình 1.5, chương 1).

Kim cương có dạng tinh thể đẹp, hình tám mặt (111), hình mặt thoi (110), hình lập phương (100) và các hình tổ hợp của chúng. Ngoài những tinh thể có các mặt phẳng, còn gặp các tinh thể với các mặt bị uốn cong (Hình 8.2).

Bảng 8.1. **Đặc điểm các biến thể đa hình của carbon**

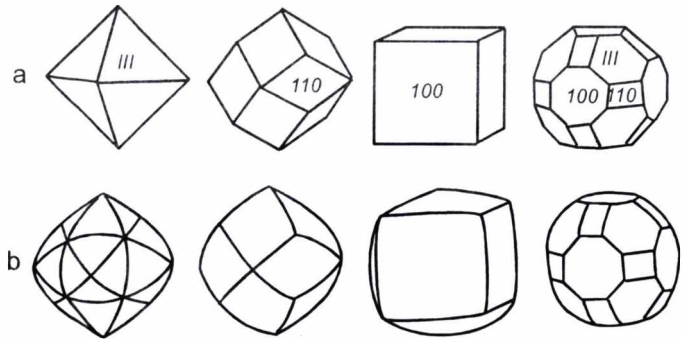
Khoáng vật / Tính chất	Kim cương	Graphit
Hệ	Lập phương	Sáu phương
Dạng đối xứng	43m ($3L\frac{2}{4}4L_3 6P$)	6/mmm ($L_6 6L_2 7PC$)
Thông số ô mạng cơ sở	a_0 = 3,5595	a_0 = 2,47 , c_0 = 6,79 a_0: c_0 = 1: 2,72
Màu	Không màu, xanh lơ, lam, lục, vàng, nâu, đen	Màu đen sắt đến xám thép
Ánh	Kim cương mạnh	Nửa kim loại
Độ cứng	10	1
Tỷ trọng	3,50 - 3,53	2,09 - 3,23
Cát khai	Trung bình theo (111)	Hoàn toàn theo (0001)
Dẫn điện	Yếu	Cao
Chiết suất	2,40 - 2,46	1,93 - 2,07



Hình 8.1. **Hai biến thể đa hình của carbon: kim cương và graphit**

Một số nhà nghiên cứu cho rằng, sự uốn cong mặt tinh thể của kim cương là do sự lớn lên, nhưng một số khác lại cho rằng hiện tượng đó là do hoà tan.

Màu của kim cương rất khác nhau. Loại không màu trong suốt thường không chứa tạp chất. Rất giòn. Cát khai theo (111). Màu phát quang xanh lơ hoặc vàng. Tỷ trọng 3,50 - 3,53. Giữa màu sắc và tỷ trọng có sự phụ thuộc.



Hình 8.2. **Dạng tinh thể của kim cương**
a - Các mặt tinh thể phẳng
b - Các mặt tinh thể uốn cong

Màu	Tỷ trọng
Không màu	3,521
Xanh lục	3,523
Xanh lơ	3,525
Hồng	3,531
Vàng da cam	3,550

Kim cương là khoáng vật có độ cứng cao nhất và bằng 10 (10060 kg/mm^2).

Khối lượng kim cương được đo bằng đơn vị carat. 1 carat ≈ 0,2g.

Nguồn gốc: Sự thành tạo kim cương liên quan với sự kết tinh magma tàn dư có thành phần siêu mafic giàu hợp chất bay hơi. Sự kết tinh kim cương có thể bắt đầu vào thời điểm đầu của quá trình phun trào magma. Do đó, đối với quá trình này cần những điều kiện đặc biệt: áp suất rất cao 60 - 80 nghìn atmotphe và nhiệt độ tương đối thấp, khoảng 1000^{0}C. Cùng với những mảnh của các đá khác nhau trong kimberlit là olivin, pyrop, ilmenit, diopsit, clorit và những khoáng vật khác. Ngoài ra kim cương và lonsdaleit được thành tạo trong quá trình biến chất của đá do sự rơi của khối Thiên thạch khổng lồ.

Tinh thể kim cương lớn nhất thế giới nặng 3024,75 carat, tìm thấy ở Kimberlei, Nam Phi.

Ứng dụng: Kim cương được ứng dụng trong nhiều ngành kỹ thuật như sản xuất mũi khoan, lưỡi cưa. Những kim cương không có chất lượng cao dùng làm bột mài đánh bóng sản phẩm. Những tinh thể kim cương đẹp dùng làm đồ trang sức vô cùng quí giá.

Graphit - C

Khác với kim cương, graphit là biến thể sáu phương của carbon. Graphit thường không tinh khiết, chứa 10 - 20% SiO_2, Al_2O_3, FeO, MgO, H_2O, bitum và khí tới 20%.

Hệ sáu phương. Ô mạng cấu trúc chứa 4C. Nhóm không gian $P6_3/mmC$. Graphit có cấu trúc lớp. Trong mỗi lớp các nguyên tử phân bố theo góc của hình 6 mặt và có 3 nguyên tử bao quanh với khoảng cách 1,42 Å giữa nguyên tử của một lớp và có mối liên kết rất bền vững. Khoảng cách giữa các lớp là 3,37 Å. Giữa chúng có mối liên kết yếu. Cấu trúc của graphit có ảnh hưởng nhiều tới tính chất vật lý, đặc biệt, cát khai theo (0001) rất hoàn toàn và có tính dị hướng quang học.

Graphit thường có dạng tấm, tập hợp dạng vảy nhỏ. Rất hiếm gặp dạng tinh thể graphit. Chỉ có trong đá vôi, graphit có dạng tấm lục giác.

Tính chất vật lý của graphit (xem bảng 8.1). Graphit chịu nhiệt độ cao, không bị axít tác dụng.

Nguồn gốc: Graphit được thành tạo trong quá trình biến chất tiếp xúc, trong đá hoa, gneis, đá phiến kết tinh.

Ở Việt Nam, các mỏ graphit tập trung nhiều nhất ở dải đá biến chất dọc sông Hồng. Ở Yên Bái có mỏ Cổ Phúc, Minh Quang. Ở Lào Cai có mỏ Phố Lu, Nậm Ti. Ở Quảng Ngãi có mỏ Graphit Hưng Nhượng.

Ứng dụng: Graphít được dùng trong kỹ nghệ luyện kim, dùng làm màu, bút chì hoặc làm điện cực.

Nhóm Lưu huỳnh - S

Trong nhóm này có lưu huỳnh, đặc trưng bởi cấu trúc phân tử dạng vòng (Hình 8.3). Lưu huỳnh tồn tại ở 3 biến thể α-Lưu huỳnh, β-Lưu huỳnh, γ-Lưu huỳnh. Biến thể tồn tại bền vững ở điều kiện bình thường là α-Lưu huỳnh, kết tinh ở hệ thoi. Biến thể hệ một nghiêng - β - Lưu huỳnh khá bền vững ở nhiệt độ cao. Biến thể một nghiêng khi làm lạnh tới 95^05 sẽ chuyển sang biến thể hệ thoi. Ngược lại khi nung

nóng tới 95°5, biến thể hệ thoi chuyển thành biến thể hệ một nghiêng, đến 119°C lưu huỳnh nóng chảy. Lưu huỳnh vô định hình có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn.

Thành phần hoá học: Lưu huỳnh thường tinh khiết, đôi khi chứa 5,2% seleni, teluri, arsen. Lưu huỳnh thường chứa tạp chất sét và vật chất hữu cơ.

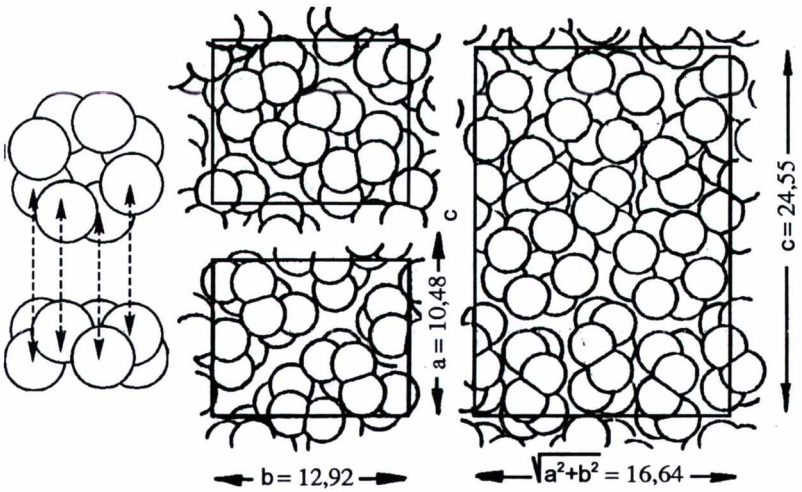
Hệ thoi. α-Lưu huỳnh có dạng đối xứng mmm ($3L_23PC$).

Ô mạng cấu trúc chứa 128S. Nhóm không gian Fddd, a_0 = 10,48; b_0 = 12,92; c_0 = 24,55Å. a_0: b_0: c_0 = 0,813: 1,1: 1,903.

Lưu huỳnh thường có dạng tập hợp đặc sít, dạng đất, dạng tinh đám, dạng tinh thể đẹp, tháp đôi, tổ hợp lăng trụ, tháp ... (Hình 8.4).

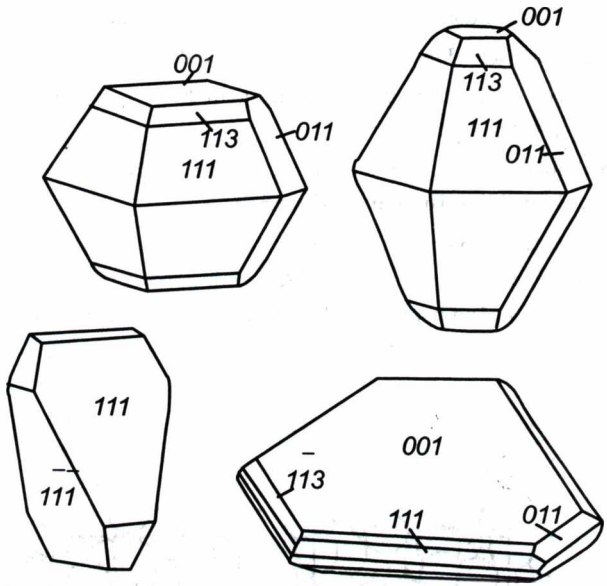
Tính chất vật lý: Lưu huỳnh thường có màu vàng, đôi khi có màu nâu đen do chứa vật chất hữu cơ. Vết vạch vàng nhạt. Trên bề mặt tinh thể có ánh kim cương. Trên vết vỡ có ánh mỡ. Cát khai không hoàn toàn theo (001), (110) và (111). Độ cứng 1-2. Giòn. Tỷ trọng 2,05 - 2,08. Lưu huỳnh dẫn điện, dẫn nhiệt tốt. Khi cọ sát, lưu huỳnh tích điện âm.

Tính chất quang học: Tinh thể dương. 2V = 69°; Ng = 2,240 - 2,245; Np=1,951 - 1,958; Nm = 2,038. Ng - Np = 0,287.



Hình 8.3. **Cấu trúc tinh thể lưu huỳnh**
(Theo Lazarenko E.K, 1963)

Dấu hiệu xác định lưu huỳnh theo dạng tinh thể, độ cứng thấp, ánh mờ, vạch rơngen chính: 3,85 - 3,21 - 3,10, nhiệt độ nóng chảy thấp, không hoà tan trong HCl, H_2SO_4, HNO_3. Chỉ có cường thuỷ oxi hoá lưu huỳnh và chuyển thành H_2SO_4.

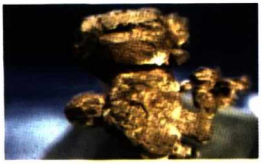


Hình 8.4. **Tinh thể lưu huỳnh**

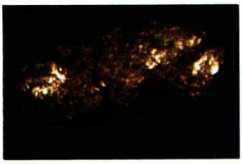
Nguồn gốc: Lưu huỳnh có nguồn gốc trầm tích, sinh học, đôi khi được thành tạo nhờ sự hoạt động của bacteri. Lưu huỳnh cộng sinh với thạch cao, bitum. Ngoài ra, lưu huỳnh còn được thành tạo do phân huỷ tầng thạch cao, trong đới oxi hoá sulfua, trên miệng núi lửa.

Ứng dụng: Lưu huỳnh được sử dụng chủ yếu trong việc điều chế axit sulfuric và còn được dùng nhiều trong công nghiệp dệt, cao su, sản xuất bột màu, làm thuốc nổ.

Hình thái khoáng vật lớp các chất đơn giản

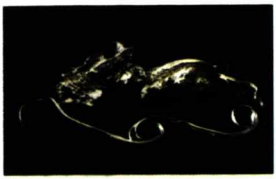


Đồng

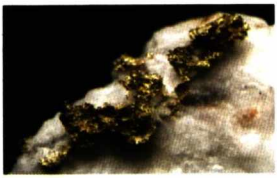


Đồng

Bạc



Bạc



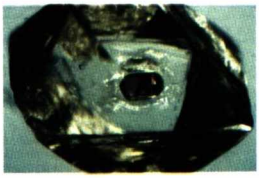
Vàng

Vàng

Platin

Platin

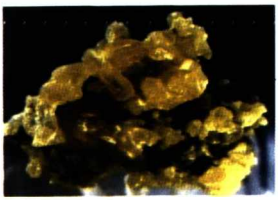
Kim cương



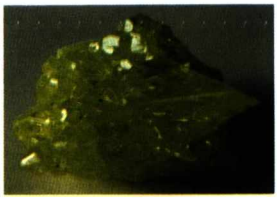
Kim cương

Graphit

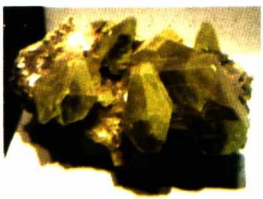
Graphit



Lưu huỳnh



Lưu huỳnh



Lưu huỳnh

Chương 9

SULFUA VÀ CÁC HỢP CHẤT TƯƠNG TỰ

1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG

Sulfua và các hợp chất tương tự là hợp chất của lưu huỳnh - S, seleni - Se, teluri - Te, arsen - As và antimon - Sb với kim loại. Các khoáng vật thuộc lớp này đều ở trạng thái rắn. Trong đó quan trọng hơn cả là sulfua. Các kim loại đặc trưng trong sulfua là Fe, Cu, Pb, Zn, Sb, Ag, Bi, Co, Ni. Các nguyên tố khác thường ở dạng thay thế đồng hình, tạp chất trong sulfua - Se, Cd, In, Ga, Ge, Te...

Số lượng các khoáng vật sulfua và các hợp chất tương tự lên tới 350. Theo tính toán của Vernadsky, chúng chiếm 0,15% trọng lượng toàn bộ vỏ Trái Đất, trong đó Fe đóng vai trò quan trọng.

Seleni - Se chỉ kết hợp với một số kim loại như Cu, Ag, Hg, Pb và Bi. Ngoài ra Se còn có mặt trong các hợp chất sulfua tạo nên hỗn hợp đồng hình. So với seleni, hợp chất của teluri phổ biến trong tự nhiên hơn, tuy các nguyên tố kết hợp với teluri chỉ có hạn, như Cu, Ag, Au, Hg, Pb, Bi, Ni, Pt. Arsen - As tạo các hợp chất với Fe, Ni, Co, Pt. Các chất phức tạp của As - sunfoarsenua - với Cu, Ag, Pb phổ biến trong tự nhiên.

Antimon - Sb chỉ kết hợp với Ni tạo nên hợp chất đơn giản và với Cu, Ag, Pb tạo nên hợp chất phức tạp.

Bismut - Bi không tạo nên hợp chất đơn giản mà chỉ tạo nên hợp chất phức tạp - sunfobismutit Cu, Ag, Pb.

Mối liên kết kim loại đặc trưng cho những sulfua chứa các kim loại với lớp điện tử d chưa được lấp đầy.

Một số kim loại trong sulfua có số phối trí 6, như Fe trong khoáng vật pyrotin $Fe_{1-n}S$; có số phối trí 3 như Pb trong galenit PbS. Hg, Cu, Ag có số phối trí 4, đôi khi có số phối trí 2, trong trường hợp này sẽ tạo nên mạch xoắn. Còn As, Sb, Bi có số phối trí 3. Trong những sulfua có mối liên kết cộng hoá trị - phân tử, các nguyên tố thường có cùng số phối trí, ví dụ trong realgar (As_4S_4).

Sulfua có thể là những hợp chất đơn giản, nhưng các sulfua đơn giản có thể tạo thành hợp chất kép; hoặc những hợp chất chứa nhiều nguyên tố khác nhau gọi là sulfo-muối.

Sulfua kép	Sulfo-muối
Covelin $Cu_2S.CuS_2$	Pyrargyrit Ag_3SbS_3
Chalcopyrit $Cu_2S.Fe_2S_3$	Burnonit $PbCuSbS_3$

Trong một số sulfua, lưu huỳnh bị mất đi khi nung nóng, như pyrit FeS_2, arsenopyrit FeAsS. Vernadsky coi chúng là các hợp chất của H_2S_2.

Hiện tượng thay thế đồng hình rất phổ biến trong khoáng vật sulfua. Ví dụ: sphalerit ZnS; Zn được thay thế một phần bởi Fe, Cd để tạo dung dịch rắn (Zn, Fe, Cd)S.

Một số loạt dung dịch rắn: Cinabar HgS - Tiemannit HgSe

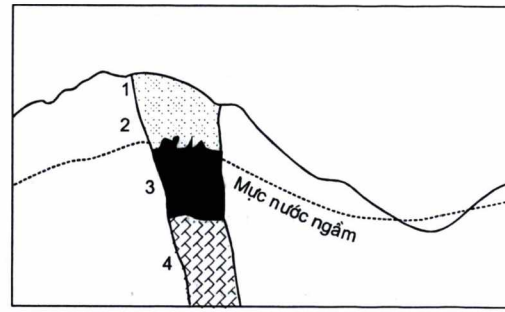
Covelin CuS - Klockmanit CuSe

Riêng S không thay thế As và Sb trong hợp chất arsenua và antimonua, vì các hợp chất đó khác sulfua về bản chất hoá học.

Đa số khoáng vật sulfua đều kết tinh ở các hệ tinh thể hạng cao, trừ một số khoáng vật và sulfo-muối kết tinh ở các hệ tinh thể hạng thấp. Khoáng vật sulfua thường có dạng tinh thể đẹp, đặc biệt là sulfua và disulfua - (sulfua Fe, Ni, Co, Zn, Pb). Các loại sulfo-muối và sulfua của nguyên tố nửa kim loại thường có dạng tập hợp hạt, sợi, vảy. Đối với sulfua thường gặp các loại song tinh đa hợp, liên tinh song song, liên tinh của các khoáng vật khác nhau - liên tinh của pyrit - Marcasit, tetrahedrit - sphalerit, tetrahedrit - chalcopyrit.

Hầu hết khoáng vật sulfua có màu và đó là đặc điểm để xác định khoáng vật. Các sulfua Ni, Co (ít Fe) có màu trắng bạc hoặc xám - trắng. Sulfua Fe (ít Cu) có màu vàng. Sulfua Ag, Pb có màu xám chì. Sulfua Hg có màu đỏ đặc trưng. Trong thành phần khoáng vật sulfua nếu có Cu^{2+} thì có màu xanh, tím đỏ ... Khoáng vật sulfua thường không trong suốt. Những khoáng vật trong suốt chiếm lượng không đáng kể, như sphalerit, cinabar, realgar, auripigment ... Đa số khoáng vật sulfua với mối liên kết cộng hoá trị - kim loại có ánh kim, tính dẫn điện cao, có tính bán dẫn. Đa số sulfua không có tính cát khai. Nhưng lại có một số khoáng vật có cát khai hoàn toàn như galenit, sphalerit, molybdenit ... Sulfua với cấu trúc lớp, cấu trúc dải có độ cứng thấp, từ 1 - 2,5. Sulfua đơn với cấu trúc phối trí có độ cứng trung bình từ 2 - 4. Còn disulfua và hợp chất tương tự có độ cứng từ 6 -6,5. Sulfua đơn với mối liên kết cộng hoá trị, cấu trúc phối trí (sphalerit), cấu trúc mạch (cinabar), mối liên kết phân tử, cấu trúc lớp (auripigment), mối liên kết phân tử, cấu trúc đảo (realgar) và cấu trúc đảo (proustit) có ánh kim cương, bán trong suốt, có màu rực rỡ, tính giòn cao, độ cứng từ thấp đến trung bình. Đa số khoáng vật có tỷ trọng cao (tới 8,5), trừ sulfua của arsen.

Sulfua chủ yếu có nguồn gốc nhiệt dịch. Điều này chứng tỏ các kim loại nặng được di chuyển dưới dạng các "chất bốc". Khi nhiệt độ và áp suất hạ thấp thì chúng tạo nên nhiệt dịch từ đó kết tinh sulfua. Thực nghiệm đã chứng minh các kim loại nặng di chuyển dưới dạng hợp chất phức tạp với Cl, F, B... Ngoài ra sulfua còn được thành tạo trong quá trình magma, đôi khi trong điều kiện ngoại sinh, trong đới làm giầu sulfua thứ sinh và trong trầm tích. Sulfua còn có mặt trong Thiên thạch và đá Mặt Trăng. Trong điều kiện trên mặt đất sulfua và các hợp chất tương tự của chúng không bền vững và dễ bị phá huỷ. Trong quá trình oxi hoá, chủ yếu chuyển thành sulfat dễ hoà tan. Từ đó, thành tạo nên một loạt khoáng vật thứ sinh: oxit, carbonat, sulfat, arsenat, silicat và cả kim loại tự sinh.



Hình 9.1. **Cấu tạo đới oxi hoá mỏ sulfua**

1 - Đới hoà tan
2 - Đới oxi hoá
3 - Đới gắn kết, đới làm giầu sulfua thứ sinh
4 - Đới quặng nguyên sinh

Hướng chung của quá trình phong hoá khoáng vật sulfua là dẫn tới giải phóng lưu huỳnh. Do đó trong các mỏ sulfua thấy có sự phân đới rõ ràng. Bắt đầu từ đới oxi hoá :

$$RS + 2O_2 \rightarrow RSO_4;\ R \text{ - kim loại}$$

Ở phần dưới đới oxi hoá, do H_2SO_4 và một số muối hoà tan tác dụng với đá vây quanh, tạo nên một loạt khoáng vật mới và kim loại tự sinh.

Phổ biến hơn cả là các phản ứng sau:

1. $2CuSO_4 + 2CaCO_3 + 5H_2O \rightarrow \underset{\text{Mal achit}}{Cu_2(OH)_2[CO_3]} + \underset{\text{Thạch cao}}{2Ca[SO_4]2H_2O} + CO_2$
2. $CuSO_4 + 2FeSO_4 \rightarrow Fe_2[SO_4]_3 + Cu$
3. $ZnSO_4 + CaCO_3 + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{Smithsonit}}{Zn[CO_3]} + \underset{\text{Thạch cao}}{Ca[SO_4]2H_2O}$
4. $Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2Ag$

Các dung dịch H_2SO_4 và RSO_4 thấm sâu xuống đến đới quặng nguyên sinh (thấp hơn mực nước ngầm), ở đây sẽ xuất hiện H_2S, và chúng tác dụng với quặng nguyên sinh để tạo sulfua thứ sinh. Phản ứng chung của quá trình thành tạo sulfua thứ sinh có thể viết như sau:

$$MSO_4 + RS = RSO_4 + MS \text{ (R,M - Ký hiệu kim loại)}$$

Phản ứng thành tạo một số sulfua thứ sinh:

$$14CuSO_4 + 5FeS_2 + 12H_2O = 12H_2SO_4 + 5FeSO_4 + 7Cu_2S$$

Chalcosin

$$CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CuS \quad \text{(Covelin)}$$

$$Ag_2SO_4 + Cu_2S = Cu_2SO_4 + Ag_2S \quad \text{(Argentit)}$$

Do đó ở mỏ sulfua, tại ranh giới với quặng nguyên sinh có một đới làm giàu quặng bởi hàm lượng lớn các kim loại và sulfua thứ sinh. Đới này có giá trị lớn. Một số nguyên tố như Ag, Cu tập trung trong đới làm giàu quặng nhiều hơn trong đới quặng nguyên sinh.

2. PHÂN LOẠI

SULFUA VÀ ARSENUA CÓ CẤU TRÚC PHỐI TRÍ

Loại đơn giản

Nhóm Chalcosin		
Chalcosin	Cu_2S	Hệ một nghiêng hoặc hệ thoi
Argentit	Ag_2S	Hệ thoi
Nhóm galenit		
Galenit	PbS	Hệ lập phương
Alabandit	MnS	-
Altait	PbTe	-
Nhóm sphalerit		
Sphalerit	ZnS	Hệ lập phương
Wurtzit	ZnS	Hệ sáu phương
Meta-cinabarit	HgS	Hệ lập phương
Cinabar	HgS	Hệ ba phương
Nhóm pyrotin		
Troilit	FeS	Hệ sáu phương
Pyrotin	$Fe_{1-n}S$	Hệ sáu phương hoặc một nghiêng
Nickelin	NiAs	Hệ sáu phương

Loại phức tạp

Nhóm chalcopyrit		
Chalcopyrit	$CuFeS$	Hệ bốn phương
Stanin	Cu_2FeSnS_4	-
Bornit	Cu_5FeS_4	Hệ bốn phương, lập phương, thoi
Galit	$CuGaS_2$	-
Germanit	$CuGeS_2$	-
Nhóm cubanit		
Cubanit	$CuFe_2S_3$	Hệ thoi
Nhóm pentlandit		
Pentlandit	$(Ni, Fe)_9S_8$	Hệ lập phương

DISULFUA, DIARSENUA

Nhóm pyrit		
Pyrit	FeS_2	Hệ lập phương
Marcasit	FeS_2	Hệ thoi
Nhóm sperylit		
Sperylit	$PtAs_2$	Hệ lập phương

SUNFO- ARSENUA VÀ ARSENUA Fe, Co, Ni

Arsenopyrit	$FeAsS$	Hệ một nghiêng
Cobaltit	$CoAsS$	Hệ lập phương
Gersdorfit	$NiAsS$	-
Loelingit	$FeAs_2$	Hệ thoi
Saflorit	$(Co, Fe)As_2$	-
Ramelsbergit	$NiAs_2$	-
Skuterudit	Co_4As_{12}	Hệ lập phương
Smaltit	$(Co, Ni)_4As_{12}$	-
Chloantit	Ni_4As_{12}	-

SULFUA CÓ CẤU TRÚC ĐẢO

Loại đơn giản

Nhóm realgar		
Realgar	As_4S_4	Hệ một nghiêng

Sulfo-muối

Nhóm proustit		
Proustit	Ag_3AsS_3	Hệ ba phương
Pyrargyrit	Ag_3SbS_3	-
Nhóm enargit		
Enargit	Cu_3AsS_4	Hệ thoi
Nhóm quặng đồng xám		
Tenantit	$Cu_6^+Cu_6^{2+}As_4S_{13}$	Hệ lập phương
Tetrahedrit	$Cu_6^+Cu_6^{2+}Sb_4S_{13}$	-

SULFUA CÓ CẤU TRÚC MẠCH

Loại đơn giản

Nhóm antimonit		
Antimonit	Sb_2S_3	Hệ thoi
Bismutin	Bi_2S_3	-
Nhóm milerit		
Milerit	NiS	Hệ ba phương

Sulfo-muối

Nhóm jamesonit		
Jamesonit	$Pb_4FeSb_6S_{14}$	Hệ một nghiêng
Boulangerit	$Pb_5Sb_4S_{11}$	-
Berthierit	$FeSb_2S_4$	Hệ thoi
Nhóm cosalit		
Cosalit	$Pb_2Bi_2S_5$	-
Nhóm burnonit		
Burnonit	$CuPbSbS_3$	-
Aikinit	$CuPbBiS_3$	-

SULFUA CÓ CẤU TRÚC LỚP

Loại đơn giản

Nhóm auripigment		
Auripigment	As_2S_3	Hệ một nghiêng
Nhóm molybdenit		
Molybdenit	MoS_2	Hệ sáu phương
Tungstenit	WS_2	-

Nhóm tetradymit		
Tetradymit	Bi_2Te_2S	Hệ ba phương
Telurobismutit	Bi_2Te_3	-
Joseit	$AsBi_4TeS_2$	
Loại phức tạp		
Nhóm covelin		
Covelin	$Cu_2^+Cu^{2+}S_3$	Hệ sáu phương

3. MÔ TẢ KHOÁNG VẬT

Dưới đây sẽ mô tả một số khoáng vật phổ biến trong tự nhiên, lần lượt từ sulfua có cấu trúc phối trí đến sulfua có cấu trúc lớp.

Chalcosin Cu_2S.

Thành phần hoá học: Cu - 79,8%. Trong thành phần thường có tạp chất Ag và Fe. Biến thể nhiệt độ thấp có xếp cầu sáu phương biến dạng của S, nguyên tử Cu và số phối trí 2. Biến thể nhiệt độ cao của chalcosin có cấu trúc gần với cấu trúc ngược của fluorit (Benlov, Grigoriev, 1948) và đặc trưng bởi sự thiếu hụt Cu. Thành phần của chúng tương ứng với công thức $Cu_{2-n}S$, có tên gọi là digenit (một phần Cu^+ được thay thế bởi Cu^{2+}).

Hệ thoi. Dạng đối xứng mm2. Ô mạng cấu trúc chứa $Cu_{192}S_{96}$. Nhóm không gian Ab2m. a_0 = 11,92 , b_0 = 27,33 , c_0 = 13,44 Å. $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,435 : 1 : 0,492. Ở nhiệt độ trên 103 °C, chalcosin chuyển sang biến thể sáu phương. Dạng đối xứng thấp hệ thoi. Dạng tinh thể hiếm, thường gặp ở dạng khối đặc sít. Màu và vết vạch xám chì đến đen. Ánh kim loại, hệ số phản xạ 22 - 30%. Cát khai không hoàn toàn. Độ cứng 2 - 3. Tỷ trọng 5,5 - 5,8. Có tính dẻo. Dẫn điện tốt.

Dấu hiệu nhận biết: màu sắc, độ cứng và độ dẻo thấp. Vạch rơngen chính 2,40 - 1,99 - 1,89. Hoà tan trong axit HNO_3.

Nguồn gốc: Chalcosin thành tạo trong đới làm giàu quặng thứ sinh của mỏ đồng. Đôi khi chalcosin được thành tạo trong quá trình nhiệt dịch, cộng sinh với bornit - Cu_5FeS_4, quặng đồng xám, covelin, chalcopyrit và một số sulfua khác. Trong quá trình oxi hoá chalcosin bị biến đổi thành malachit $Cu_2[CO_3](OH)_2$, cuprit Cu_2O, đồng tự sinh và khoáng vật khác.

Ở Việt Nam, chalcosin có ở mỏ đồng Bản Xang, Bản Phúc, gần Tạ Khoa (Sơn La), mỏ Sinh Quyền, Lào Cai.

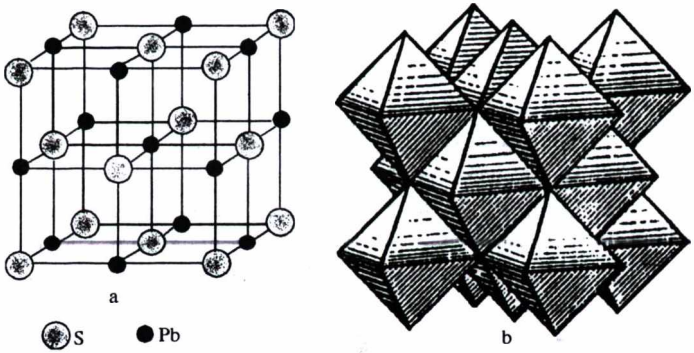
Ứng dụng: Chalcosin là quặng đồng quan trọng.

Galenit PbS

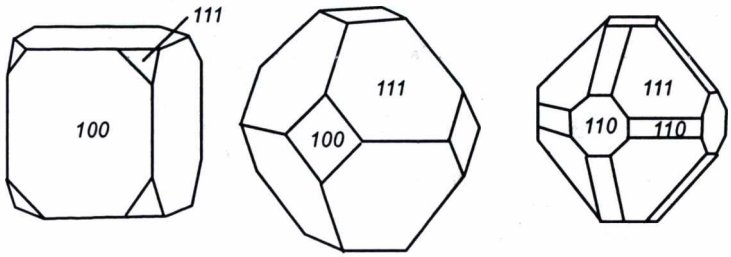
Thành phần hoá học: Pb - 86,6%, S - 13,4 %. Trong thành phần galenit thường có tạp chất Ag, Cu, Zn, Se, Bi, As, tồn tại dưới dạng vi bao thể. Cấu trúc tinh thể dạng NaCl (Hình 9.2).

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3m. Ô mạng cơ sở chứa Pb_4S_4. Nhóm không gian Fm3m, a_o = 5,94 Å. Galenit thường có dạng tinh thể (Hình 9.3), dạng hạt và đôi khi thành khối đặc sít.

Galenit có màu xám chì, vết vạch xám đen. Ánh kim mạnh, hệ số phản xạ - 43%. Trên mặt tinh thể đôi khi bị mờ. Cát khai rất hoàn toàn theo hình lập phương (100). Giòn. Vết nứt theo (111). Độ cứng 2 - 3. Tỷ trọng 7,4 - 7,6. Dẫn điện yếu. Galenit dễ nhận biết theo màu sắc, cát khai hoàn toàn, độ cứng không cao và tỷ trọng lớn. Vạch rơngen chính 2,965 - 2,093 - 1,324. Dễ hoà tan trong axit HNO_3, giải phóng S và tạo chất kết tủa màu trắng $Pb[SO_4]$.



Hình 9.2. **Cấu trúc tinh thể galenit dạng cầu (a), dạng đa diện (b)**



Hình 9.3. **Tinh thể galenit**

Nguồn gốc: Galenit có nguồn gốc nhiệt dịch nhiệt độ trung bình - thấp, đôi khi gặp trong các thể trao đổi, skarn. Tổ hợp cộng sinh khoáng vật rất đặc trưng: galenit - sphalerit - sulfua bạc và đồng trong quặng đa kim loại. Ngoài ra galenit còn cộng sinh với pyrit, pyrotin và một số sulfua khác.

Galenit còn có nguồn gốc trầm tích, có dạng hạt trong đá vôi sinh vật. Trong đới oxi hoá, galenit không bền vững và dễ dàng biến đổi để tạo thành cerusit $Pb[CO_3]$, anglesit $Pb[SO_4]$, pyromorphit $Pb_5[PO_4]_3Cl$ và những khoáng vật khác.

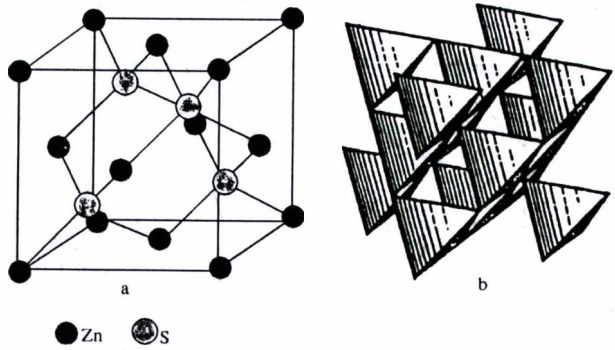
Ở Việt Nam, galenit có mặt tại nhiều nơi: Trảng Đà (Hà Tuyên), Thanh Mọi (Lạng Sơn), Chợ Điền (Bắc Cạn), ...

Ứng dụng: Galenit là nguồn quặng Pb quan trọng, cùng với Pb còn có Ag, Bi và một số kim loại khác.

Sphalerit ZnS.

Thành phần hoá học: Zn - 67,1%. Trong thành phần cấu tạo của sphalerit có nhiều nguyên tố ở dạng thay thế đồng hình cho Zn như Fe tới 20%, Cd (0,5 - 1,0%), In (tới 0,1%), Ga (tới 0,1%), Ge (tới 0,3%).

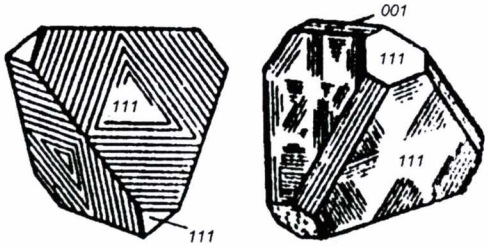
Cấu trúc tinh thể của sphalerit giống cấu trúc của kim cương. Zn và S có số phối trí 4 (Hình 9.4). Một biến thể khác của sphalerit là wurtzit ZnS, kết tinh ở hệ sáu phương. Hệ lập phương. Dạng đối xứng $\bar{4}3m$. Ô mạng cơ sở chứa Zn_4S_4. Nhóm không gian $F\bar{4}3m$, a_o - 5,41 Å. Tinh thể có dạng hình 4 mặt (Hình 9.5). Thường có dạng tập hợp đặc sít. Màu nâu nhạt, nâu sẫm đến đen, đôi khi có màu vàng hoặc không có màu.



Hình 9.4. **Cấu trúc tinh thể của sphalerit dạng cầu (a), dạng đa diện (b)**

Sphalerit phát quang dưới tia cực tím và tia rơngen. Dấu hiệu nhận biết: hình dạng, màu sắc, cát khai. Vạch rơngen chính 3,116 - 1,908 - 1,630. Hoà tan trong HCl giải phóng H_2S và trong HNO_3 giải phóng S.

Nửa trong suốt. Vết vạch từ sáng màu đến màu đen phụ thuộc vào màu sắc của khoáng vật; cát khai hoàn toàn theo (111). Ánh kim cương. Hệ số phản xạ 17%. Độ cứng 3,5 - 4. Tỷ trọng 3,5 - 4,2. Chiết suất 2,36 - 2,47 và thay đổi phụ thuộc vào hàm lượng Fe.



Hình 9.5. **Tinh thể sphalerit**

Các biến thể: biến thể nhiệt độ cao giàu Fe, có màu đen gọi là magmatit. Biến thể nhiệt độ thấp sáng màu, không màu hoặc vàng nhạt, không có tạp chất Fe, gọi là cleiophan. Sphalerit dạng ẩn tinh gọi là brunekit.

Ở Việt Nam, sphalerit cùng với galenit có ở nhiều nơi (xem phần galenit).

Nguồn gốc: Sphalerit có nguồn gốc nhiệt dịch, cộng sinh với galenit, chalcopyrit, pyrit và một số khoáng vật khác. Sphalerit có nguồn gốc ngoại sinh, trong trầm tích, đôi khi có mặt trong than. Khi bị oxi hóa, sphalerit chuyển thành smithsonit $ZnCO_3$ và calamin $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2H_2O$.

Ứng dụng: Sphalerit là quặng Zn quan trọng. Cùng với Zn còn có một số nguyên tố hiếm và phân tán.

Cinabar HgS.

Thành phần hoá học: Hg - 86,2%. Cấu trúc tinh thể của cinabar gần với cấu trúc của galenit bị biến dạng theo trục bậc 3. S và Hg có số phối trí 2 tạo thành dải xoắn vô tận theo trục C. Biến thể đa hình của cinabar có cấu trúc giống sphalerit gọi là meta-cinabarit (hệ lập phương).

Hệ ba phương. Dạng đối xứng 32. Ô mạng cơ sở chứa Hg_3S_3. Nhóm không gian $C3_12$, $a_0 = 4,16$; $c_0 = 9,54$ Å; $a_0 : c_0 = 1 : 2,2906$. Chủ yếu, cinabar có dạng tập hợp hạt, dạng đặc sít hoặc dạng đất ... Tinh thể có dạng đẳng thước, đôi khi có song tinh.

Màu của tinh thể đỏ sẫm. Ở dạng bột, màu đỏ nhạt hơn. Vết vạch màu đỏ. Mảnh nhỏ thì trong suốt. Cát khai hoàn toàn theo (100). Ánh kim cương. Độ cứng 2,0 - 2,5. Giòn. Tỷ trọng 8,09 - 8,20. Không dẫn điện. Chiết suất Ng=3,272; Np=2,913; Ng - Np = 0,359.

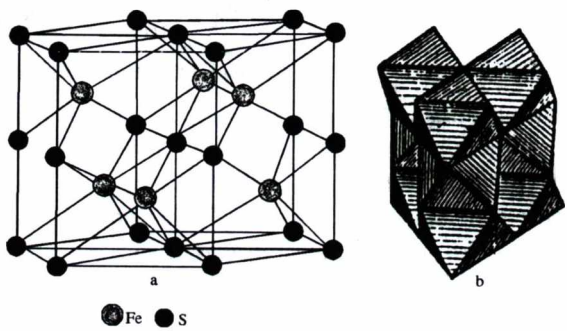
Dấu hiệu nhận biết: màu sắc, độ cứng thấp, tỷ trọng cao, vạch rơngen chính: 3,372 - 2,869 - 2,074. Cinabar hoà tan trong cường thuỷ, trong dung dịch của sulfua kiềm.

Nguồn gốc: Cinabar đặc trưng cho nhiệt dịch nhiệt độ thấp, cộng sinh với antimonit, realgar, flourit, barit, chalcedon, đôi khi có mặt cả thuỷ ngân nguyên tố, corderoit $Hg_3S_2Cl_2$. Ngoài ra cinabar còn gặp trong đá carbonat, trong cát, đá phiến, tạo nên mạch nhỏ hoặc tập hợp hạt.

Ứng dụng: Cinabar là nguồn thuỷ ngân chính và được ứng dụng trong việc làm màu, chất nổ, công nghiệp hoá học.

Pyrotin $Fe_{1-n}S$ (n = 0,1 - 0,2).

Thành phần hoá học: Fe - 63,53% , S - 36,74%. Đôi khi pyrotin chứa các tạp chất Cu, Ni, Co.



Hình 9.6. **Cấu trúc tinh thể troilit dạng cầu (a) , dạng đa diện (b)**

Pyrotin có nhiều biến thể được phân biệt với nhau bởi hàm lượng Fe và độ biến dạng cấu trúc. Trong troilit FeS, nguyên tử lưu huỳnh được xếp theo luật xếp cầu sáu phương. Lưu huỳnh có số phối trí 6 (Hình 9.6). Trong biến thể nhiệt độ cao của FeS, các nguyên tử lưu huỳnh gần nhau hơn và có một nút trống. Trong pyrotin sáu phương và một nghiêng cũng thấy sự thiếu hụt Fe.

Hệ sáu phương. Dạng đối xứng tháp đôi sáu phương 6/mmm. Ô mạng cơ sở chứa $2(Fe_{1-n}S)$. Nhóm không gian $C6_3/mmc$, $a_0 = 3,43$; $c_0 = 5,68$ Å; $a_0 : c_0 = 1 : 1,66$. Hiếm tinh thể dạng đẹp, thường dạng hạt, dạng đặc sít. Màu vàng đồng, đôi khi có màu sắc cầu vồng. Vết vạch xám đen. Ánh kim, hệ số phản xạ 40%. Có từ tính ở mức độ khác nhau, phụ thuộc vào hàm lượng Fe^{3+}, ở 348°C mất từ tính. Giòn. Độ cứng 3,5 - 4,5. Tỷ trọng 4,58 - 4,70. Dẫn điện tốt.

Dấu hiệu nhận biết: màu, tính chất từ, vạch rơngen chính 2,63 - 2,062 - 1,045. Hoà tan trong HCl, tạo ra H_2S.

Nguồn gốc: Pyrotin có nguồn gốc magma, liên quan với đá magma mafic, cộng sinh với pentlandit, chalcopyrit. Pyrotin còn thường gặp trong đá tiếp xúc trao đổi,

skarn, trong quặng đa kim và thường có dạng tinh thể. Ngoài ra pyrotin còn có nguồn gốc nhiệt dịch, có trong đá trầm tích biến chất. Trong đới oxi hoá, pyrotin bị phân huỷ và tạo nên sulfua Fe cùng với hydroxit Fe.

Ở Việt Nam, pyrotin có trong đá magma mafic.

Ứng dụng: Pyrotin dùng để sản xuất axit sunfuric.

Nickelin NiAs.

Thành phần hoá học: Ni - 43,9% , As - 56,1%. Nickelin thường chứa các tạp chất Fe, Co, Sb. Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc của troilit.

Hệ sáu phương. Dạng đối xứng tháp đôi sáu phương 6/mmm. Ô mạng cơ sở chứa Ni_2As_2. Nhóm không gian $P6_3/mmc$; $a_0 = 3,602$, $c_0 = 5,009$ Å; $a_0 : c_0 = 1 : 1,3905$. Nickelin thường gặp ở dạng khối đặc sít, hạt, hiếm khi gặp tinh thể.

Màu đỏ đồng. Vết vạch đen nâu. Ánh kim. Hệ số phản xạ 53 - 54%. Cát khai hoàn toàn $(10\bar{1}0)$. Vết vỡ không phẳng. Độ cứng 5. Tỷ trọng 7,58 - 7,6. Tính dẫn điện tốt.

Dấu hiệu nhận biết: Màu sắc, các vạch rơngen chính 2,652 - 1,958 - 1,806. Hoà tan trong cường thuỷ.

Nguồn gốc. Nickelin có nguồn gốc nhiệt dịch, có trong các mạch carbonat, cộng sinh với các sulfua và arsenua của Ni và Co.

Ở Việt Nam, mỏ cromit Cổ Định đồng thời là mỏ Ni. Nickelin còn có trong mỏ đồng - nickel ở Bản Xang gần Tạ Khoa (Sơn La).

Ứng dụng: Nickelin dùng để lấy Ni phục vụ cho việc sản xuất các thép đặc biệt, dùng trong công nghiệp sản xuất ô tô, thiết bị mỏ; chế các hợp kim (Cu, Zn, Ni), hợp kim làm điện trở và chịu nhiệt cao; mạ kền.

Chalcopyrit $CuFeS_2$

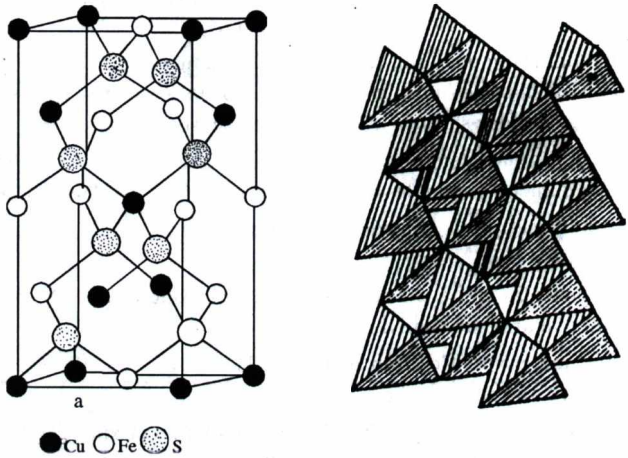
Thành phần hoá học: Cu - 34,6%. Chalcopyrit thường chứa tạp chất đồng hình Au, Ag. Cấu trúc gần với cấu trúc của sphalerit, trong đó ô mạng cơ sở gấp đôi lên và vị trí Zn được thay bằng Cu, Fe (Hình 9.7). Trong biến thể lập phương talnakhit, sự phân bố Fe và Cu không trật tự.

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng $\bar{4}2m$. Ô mạng cơ sở chứa $Cu_4Fe_4S_8$. Nhóm không gian $I\bar{4}2d$; $a_0 = 5,25$; $c_0 = 10,32$ Å; $a_0 : c_0 = 1 : 1,966$. Ít khi gặp dạng tinh thể tứ diện, thường gặp dạng hạt và dạng khối đặc sít.

Màu vàng đồng thau. Vết vạch đen hoặc đen xanh. Ánh kim, hệ số phản xạ 47%. Giòn. Độ cứng 3,5 - 4. Tỷ trọng 4,1 - 4,3. Thường có màu sặc sỡ do bị oxi hoá, chalcopyrit khác pyrit về màu sắc và độ cứng thấp. Dấu hiệu nhận biết: Màu sắc, độ cứng không cao. Vạch rơngen chính 3,03 - 1,855 - 1,586. Hoà tan trong HNO_3.

Nguồn gốc: Chalcopyrit có nguồn gốc magma, trong đá mafic, cộng sinh với pyrotin, pentlandit. Trong skarn chalcopyrit cộng sinh với pyrit, pyrotin, sulfua Pb, Zn, Cu. Ngoài ra chalcopyrit còn có trong các thành tạo ngoại sinh, trong đá trầm tích. Trong đới oxi hoá, chalcopyrit bị biến đổi, tạo nên đồng tự sinh, chalcosin, covelin, cuprit, malachit, azurit, crysocola.

Chalcopyrit có ở Bản Xang, Bản Phúc (Sơn La), mỏ đồng Sinh Quyền (Lào Cai) gần Tạ Khoa.



Hình 9.7. **Cấu trúc tinh thể chalcopyrit dạng cầu (a), dạng đa diện (b)**

Ứng dụng: Chalcopyrit là quặng đồng quan trọng. Cùng với đồng còn có Ag, In và một số nguyên tố khác. Đồng được dùng trong công nghiệp điện: động cơ điện, dây dẫn điện ...; tạo hợp kim đồng - kẽm (đồng thau chứa 55 - 99% Cu), hợp kim Cu - Sn gọi là đồng đen, đồng điếu để đúc chuông, đúc tượng.

Stanin Cu_2FeSnS_4

Thành phần hoá học: Sn - 27,61%; Cu - 29,58%. Đôi khi có tạp chất Zn tới vài %. Ngoài ra còn có các tạp chất Sb, Cd, Pb và Ag.

Cấu trúc của stanin giống cấu trúc của sphalerit, trong đó vị trí 4 nguyên tử kẽm được thay thế bằng nguyên tử đồng, sắt và thiếc (Hình 9.4).

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng $\bar{4}$m. Ô mạng cơ sở chứa $Cu_4Fe_2Sn_2S_8$. Nhóm không gian $I\bar{4}2m$; $a_0 = 5,47$; $c_0 = 10,747$ Å; $a_0 : c_0 = 1 : 1,964$. Tinh thể hiếm, các hạt không đều thường có tập hợp dạng hạt và khối đặc sít. Màu xám thép. Vết vạch đen.

Ánh kim, hệ số phản xạ 24%. Giòn. Độ cứng 3 - 4. Tỷ trọng 4,3 - 4,5. Dẫn điện tốt. Khác quặng đồng xám bởi có ánh xanh tại những vết vỡ.

Nguồn gốc: Stanin có nguồn gốc nhiệt dịch, cộng sinh với casiterit, sphalerit, chalcopyrit, pyrotin và một số sulfua khác.

Ứng dụng: Cùng với casiterit, stanin là nguồn thu hồi thiếc.

Bornit Cu_5FeS_4

Thành phần hoá học: Cu tới 64%. Quặng đồng có màu sặc sỡ. Trong thành phần đôi khi có tạp chất đồng hình như Ge, Se, Te. Có bốn biến thể đa hình. Cấu trúc của biến thể đa hình lập phương nhiệt độ cao bền vững ở nhiệt độ trên 228°C, có dạng cấu trúc tương tự như cấu trúc ngược của fluorit. Đối với biến thể bốn phương nhiệt độ thấp nguyên tử Fe có số phối trí 6, còn nguyên tử Cu có số phối trí 2. Biến thể ba phương được đặc trưng bởi số phối trí 4 của nguyên tử Fe và Cu trong các khối lớp $[Cu_3FeS_4]^{2-}$ được liên kết với nhau bởi cation Cu^+ và có công thức $Cu_2[Cu_3FeS_4]$. Những đặc điểm của cấu trúc đã giải thích tính đồng hình phổ biến của những biến thể nhiệt độ cao với chalcosin và biến thể ba phương với chalcopyrit. Những khoáng vật này thường có mặt ở dạng bao thể trong các sản phẩm phân huỷ dung dịch rắn.

Bornit hệ lập phương với ô mạng cơ sở chứa $Cu_{160}Fe_{32}S_{128}$. Nhóm không gian Fd3m; a_0 = 21,94 Å. Tinh thể thường có dạng lập phương, hình tám mặt, nhưng rất ít gặp. Bornit thường gặp ở dạng hạt, dạng khối đặc sít. Màu đen, đỏ đồng với sắc màu tím, màu xanh chói. Vết vạch đen, xám. Ánh nửa kim loại với hệ số phản xạ 21%. Vết vỡ không phẳng, vỏ sò. Giòn. Độ cứng 3. Tỷ trọng 4,9 - 5,2.

Dấu hiệu nhận biết: Dễ nhận biết theo màu sắc, độ cứng thấp, vạch rơngen chính 3,30 - 3,16 - 1,92; hoà tan trong HNO_3, giải phóng lưu huỳnh.

Nguồn gốc: Bornit có trong mạch nhiệt dịch, mỏ đa kim loại, có trong đới làm giàu quặng thứ sinh của mỏ sulfua, có trong cát kết chứa đồn g.

Pentlandit $(Ni,Fe)_9S_8$.

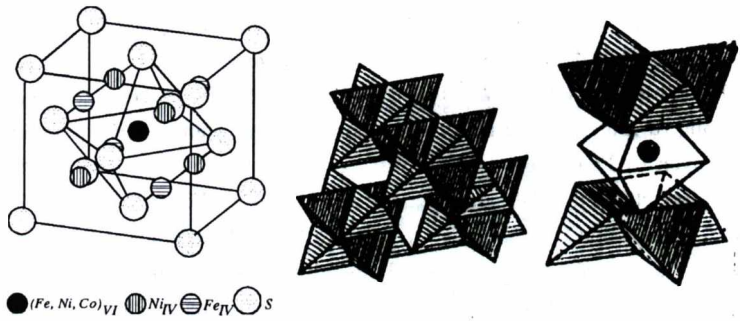
Thành phần hoá học: Ni - 34,22%; Fe - 32,55%; S - 33,23%; chứa tạp chất Co (tới 1,6%). Cấu trúc tinh thể phối trí với kiểu khung. Trong xếp cầu chặt sít của nguyên tử S, tám cation (4Fe + 4Ni) chiếm vị trí ở tâm của tám tứ diện với những cạnh chung (Hình 9.8).

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3m. Ô mạng cơ sở chứa $Fe_{18}Ni_{18}S_{32}$. Nhóm không gian Fm3m; a_0 = 9,91 Å. Pentlandit thường tạo nên những tập hợp hạt nhỏ, đặc sít;

đôi khi có tập hợp hạt lớn với kích thước hạt tới 4 - 5cm. Trên những hạt này thấy rõ cát khai theo hình 8 mặt.

Màu đồng sáng, sáng màu hơn pyrotin. Khác với pyrotin, pentlandit không có từ tính. Ánh kim với hệ số phản xạ 51%. Độ cứng 3,5 - 4. Giòn. Tỷ trọng 4,5 - 5. Dẫn điện tốt.

Dấu hiệu nhận biết: Màu sắc, có sắc xanh của nickel, vạch rơngen chính 3,03 - 1,95 - 1,77. Hoà tan trong HNO_3 dung dịch có màu xanh lá cây.



Hình 9.8. **Cấu trúc tinh thể pentlandit dạng cầu (a); dạng đa diện (b,c)**

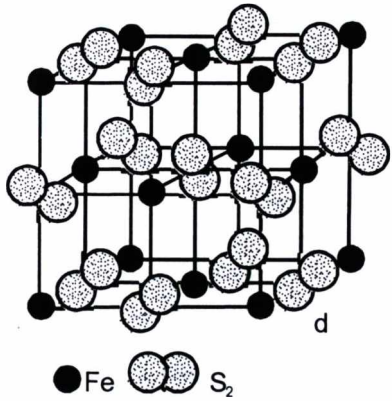
Nguồn gốc: Pentlandit có nguồn gốc magma. Có trong đá magma siêu mafic và mafic (peridotit, gabro - norit...). Pentlandit cộng sinh với pyrotin, chalcopyrit. Sự có mặt của hai khoáng vật này trong đá magma siêu mafic luôn chỉ ra rằng có thể có mặt pentlandit.

Ứng dụng: Pentlandit là quặng quan trọng của nickel. Nickel được dùng như một hợp phần trong thép, hợp kim (đồng bạch, đồng thau).

Pyrit FeS_2

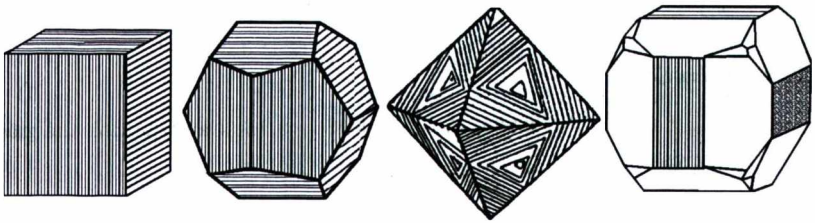
Thành phần hoá học: Fe - 46,6%; S - 53,4%. Pyrit thường chứa các tạp chất đồng hình As, Co, Ni, đôi khi Au, Ag, Cu tồn tại ở dạng vi bao thể. Cấu trúc tinh thể kiểu NaCl trong đó vị trí của nguyên tử Cl được thay thế bằng $[S_2]^{2-}$, phân bố dọc theo trục bậc 3, còn ion Fe^{2+} ở tâm của hình 8 mặt (Hình 9.9).

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3. Ô mạng cơ sở chứa Fe_4S_8. Nhóm không gian Pa3; a_0 = 5,4176 Å. Tinh thể có dạng lập phương với những vết khía vuông góc trên bề mặt của các mặt tinh thể. Đôi khi có dạng tinh thể 12 mặt ngũ giác, tinh thể tám mặt (Hình 9.10). Pyrit thường có dạng hạt, dạng khối đặc sít.



Hình 9.9. **Cấu trúc tinh thể pyrit**

Màu vàng chanh. Vết vạch đen. Ánh kim, hệ số phản xạ 53%. Không có cát khai, vết vỡ không bằng phẳng. Đôi khi có vết vỡ vỏ sò. Độ cứng 6 - 6,5. Tỷ trọng 4,9 - 5,2. Pyrit dễ nhận biết nhờ màu sắc và độ cứng cao, hình dạng đặc trưng. Vạch rơngen chính 2,696 - 1,629 - 1,040. Không hoà tan trong HCl. Hoà tan trong HNO_3; ở dạng bột dễ hoà tan hơn.



Hình 9.10. **Các dạng tinh thể pyrit**

Nguồn gốc: Pyrit là khoáng vật sulfua phổ biến nhất. Pyrit được thành tạo trong các quá trình địa chất khác nhau: magma, nhiệt dịch, trầm tích, biến chất. Trong đới oxi hoá, pyrit không bền vững, biến đổi thành limonit. Trong trường hợp này, lưu huỳnh tham gia vào sự thành tạo thạch cao và các sulfua. Thường hay gặp giả hình của limonit theo pyrit. Những mũ sắt của các mỏ quặng thường được thành tạo do phá huỷ sulfua, chủ yếu là pyrit. Đôi khi đới mũ sắt dày tới vài mét.

Ứng dụng: Pyrit là nguyên liệu quan trọng để điều chế axit sunfuric. Trong quá trình chế biến, cũng có khi thu hồi cả Cu, Zn, Au, Se v à Fe.

Ở Việt Nam, pyrit có ở nhiều nơi. Đáng chú ý là mỏ pyrit Giáp Lai, Vĩnh Phúc, pyrit Ba Trại.

Marcasit FeS_2

Marcasit thường chứa các tạp chất As, Te, Sb. Trong cấu trúc tinh thể Marcasit, ion Fe^{2+} phân bố ở tâm của hình tám mặt. Còn các ion $[S_2]^{2-}$ phân bố trong các mặt phẳng song song với {001}, đặc điểm này khác với cấu trúc của pyrit.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Ô mạng cơ sở chứa Fe_2S_4. Nhóm không gian Pmnm; $a_0 = 4,445$; $b_0 = 5,425$; $c_0 = 3,388$ Å; $a_0 : b_0 : c_0 = 0,8194 : 1 : 0,6245$. Không có dạng tinh thể đẹp, thường có dạng kết hạch, toả tia hoặc dạng hạt. Tính chất vật lý gần giống pyrit. Chỉ khác pyrit về hình thái và kém bền vững trong điều kiện oxi hoá. Ánh kim. Hệ số phản xạ 55%. Độ cứng 5 - 6. Tỷ trọng 4,6 - 4,9. Dẫn điện yếu.

Dấu hiệu nhận biết: Trên bề mặt bị vỡ có ánh màu xanh. Vạch rơngen chính 2,690 - 2,412 - 1,754.

Nguồn gốc: Marcasit chủ yếu thành tạo trong điều kiện ngoại sinh. Đôi khi thành tạo trong quá trình nhiệt dịch nhiệt độ thấp. Thường có mặt trong đá chứa than, cát kết và sét, trong đới oxi hoá của mỏ quặng. Marcasit không tạo mỏ quặng độc lập. Cũng như pyrit, Marcasit là tạp chất có hại trong than và sét chịu nhiệt cao. Marcasit làm giảm tính chịu nhiệt của thép.

Ứng dụng: Cũng như pyrit, Marcasit được sử dụng trong công nghệ sản xuất axit sunfuric.

Arsenopyrit FeAsS.

Thành phần hoá học: Fe - 34,3%; As - 46,0%; S - 19,7%. Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc của Marcasit.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Ô mạng cơ sở chứa $Fe_8As_8S_8$. Nhóm không gian $P2_1/C$; a_0=9,53; $b_0 = 5,66$; $c_0 = 6,43$ Å; $\beta = 90^0$; $a_0 : b_0 : c_0 = 1,684 : 1 : 1,136$. Tinh thể dạng lăng trụ, đôi khi kéo dài, dạng sợi với những vết khía đặc trưng và có tam tinh. Tập hợp hạt đặc sít. Màu trắng xanh. Vết vạch đen xám. Ánh kim. Hệ số phản xạ 55%. Cát khai không hoàn toàn. Giòn. Độ cứng 5,5 - 6. Tỷ trọng 5,9 - 6,2. Dẫn điện tốt. Khi tác động một lực lên arsenopyrit sẽ thấy khói và có mùi tỏi.

Dấu hiệu nhận biết: Màu trắng thiếc, độ cứng cao, có mùi tỏi; Vạch rơngen chính 2,662 - 2,443 - 1,817. Hoà tan trong HNO_3, giải phóng S, As_2O_3.

Nguồn gốc: Trong đa số trường hợp, arsenopyrit được thành tạo trong quá trình nhiệt dịch nhiệt độ cao và trung bình. Khoáng vật cộng sinh với arsenopyrit là casiterit - SnO_2, wolframit (Fe, Mn)[WO_4], sphalerit - ZnS, galenit - PbS, vàng, bạc, đồng. Arsenopyrit cũng có thể được thành tạo trong quá trình biến chất tiếp xúc trao đổi (skarn). Trong điều kiện trên mặt đất, arsenopyrit biến đổi thành scorodit $Fe[AsO_4].2H_2O$.

Ứng dụng: Arsenopyrit là khoáng vật quan trọng của arsen, được ứng dụng trong nông nghiệp, trong kỹ nghệ làm da, làm màu.

Cobaltit CoAsS.

Thành phần hoá học: Co - 35,4%; As - 45,3%. Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc của pyrit.

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3. Ô mạng cơ sở chứa $Co_4As_4S_4$. Nhóm không gian $P2_13$; a_0=5,62 Å. Tinh thể dạng lập phương và hình tám mặt. Tập hợp hạt và đặc sít. Màu trắng, hồng xanh, xám thép, đôi khi có sắc xanh. Vết vạch màu đen xám. Ánh kim, hệ số phản xạ 51%. Cát khai trung bình. Độ cứng 5 - 6. Tỷ trọng 6 - 6,5.

Dấu hiệu nhận biết: màu, độ cứng cao. Vạch rơngen chính 2,495 - 2,278 - 1,074. Hoà tan trong HNO_3, giải phóng oxit arsen (As_2O_3).

Nguồn gốc: Cobaltit có nguồn gốc nhiệt dịch, trong các mạch với arsenopyrit, arsenua cobalt, nickel, chalcopyrit, bạc, argentit, uraninit - UO_2, siderit, calcit. Cobaltit còn được thành tạo trong quá trình biến chất tiếp xúc trao đổi (skarn), cộng sinh với glaucodot - (Co, Fe)[AsS], magnetit, một số khoáng vật khác. Trong đới oxi hoá, cobaltit không bền vững và chuyển thành erythrit $Co_3[AsO_4]_2.8H_2O$, có màu hồng.

Ứng dụng: Cobaltit là khoáng vật - nguyên liệu chủ yếu để lấy cobalt, ứng dụng trong luyện thép và hợp kim. Ngoài ra còn được ứng dụng trong kỹ nghệ sứ gốm và thuỷ tinh.

Realgar As_4S_4.

Thành phần hoá học: As - 70,1%; S - 29,9% .

Trong cấu trúc tinh thể của realgar, vòng tám phân tử [As_4S_4] giống phân tử [S_8] trong cấu trúc của lưu huỳnh.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Ô mạng cơ sở chứa As_4S_4. Nhóm không gian $P2_1/n$. a_0 =9,29; b_0 = 13,53; c_0 = 6,57 Å, $\beta = 106^0 33'$. $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,6878 : 1 : 0,4858. Tinh thể có dạng lăng trụ ngắn và tạo nên tinh đám. Thường gặp ở dạng hạt hoặc dạng đất.

Màu đỏ chói, đỏ - vàng da cam. Vết vạch màu vàng da cam sáng. Ánh kim cương; Hệ số phản xạ thấp 10%. Nếu chiếu chùm tia sáng mạnh vào realgar với thời gian kéo dài thì độ rực rỡ của màu sẽ mất, realgar bị phá huỷ và chuyển thành auripigment As_2S_3 và arsenolit As_2O_3. Giòn. Độ cứng 1,5 - 2. Tỷ trọng 3,4 - 3,6. Không dẫn điện. Tinh thể âm $2V = 40^0$. Ng = 2,61; Nm = 2,59; Np = 2,46.

Dấu hiệu nhận biết: Realgar có màu sắc đặc trưng, độ cứng thấp, có vết khía trên mặt tinh thể. Vạch rơngen chính 3,166 - 2,931 - 2,717. Hoà tan trong cường thuỷ, giải phóng S. Trong dung dịch nóng KOH, có thêm HCl tạo chất tủa xốp. Dễ nóng chảy khi nung nóng, có mùi tỏi.

Nguồn gốc: Nhiệt dịch nhiệt độ thấp. Thường cộng sinh với auripigment và một số khoáng vật khác của As, antimonit Sb_2S_3. Ngoài ra realgar cộng sinh với một số khoáng vật như marcasit, calcit, aragonit, chalcedon trong một số mỏ bạc, vàng, đa kim loại. Realgar còn được thành tạo trên miệng núi lửa.

Proustit $Ag_3[AsS_3]$ và pyrargyrit $Ag_3[SbS_3]$.

Thành phần hoá học: Đây là hai hợp phần của dãy đồng hình quặng bạc màu đỏ. Thành phần hoá học Ag - 65,4%; As - 15,2%; S - 19,4%. Cấu trúc tinh thể là cấu trúc kiểu NaCl-PbS bị biến dạng ba phương, trong đó ion Ag^+ (số phối trí 2) và các nút $[AsS_3]$ luân phiên nhau theo trục c tạo nên kiểu mạch xoắn.

Hệ ba phương. Dạng đối xứng 3m. Ô mạng cơ sở chứa $Ag_6As_2S_6$ - proustit và $Ag_{18}Sb_6S_{18}$- pyrargyrit. Nhóm không gian R3c. Thông số ô mạng của proustit a_0 = 10,77; c_0 = 8,67 Å, $a_0 : c_0 = 1 : 0,804$; của pyrargyrit a_0 = 11,04; c_0 = 8,72 Å, $a_0 : c_0 = 1 : 0,789$. Tinh thể có dạng cột ngắn, thường tạo khối kết tinh đặc sít.

Màu đỏ cinabar (proustit) đến màu đỏ đen (pyrargyrit). Vết vạch từ đỏ gạch đến đỏ cờ. Ở ngoài ánh sáng bề mặt tinh thể sẽ bị đen lại. Ánh kim cương. Nửa trong suốt. Giòn. Cát khai rõ. Vết vỡ vỏ sò. Độ cứng 2 - 2,5. Tỷ trọng 5,57 - 5,64 (proustit) và 5,57 - 5,86 (pyrargyrit). Tinh thể một trục âm, chiết suất Ng - 2,979; Np - 2,711 (proustit) và Ng = 3,084; Np - 2,881 (pyrargyrit).

Dấu hiệu nhận biết: Màu khoáng vật, màu vết vạch, ánh kim cương. Vạch rơngen chính 3,20 - 2,75 - 2,53 (proustit); 3,20 - 2,79 - 2,55 (pyrargyrit). Hoà tan trong HNO_3, giải phóng S, Sb_2O_3 (pyrargyrit) và As_2O_3 (proustit).

Phân biệt 2 khoáng vật này với các khoáng vật giống chúng như cinabar (HgS), cuprit (Cu_2O) và zincit (ZnO) bởi màu sắc, hình dạng tinh thể, độ cứng, vạch rơngen.

Nguồn gốc: Nhiệt dịch nhiệt độ trung bình và thấp. Cộng sinh với một loạt các khoáng vật khác của mỏ năm nguyên tố Ag - Bi - U - Co - Ni và mỏ đa kim loại.

Ứng dụng: Proustit và pyrargyrit là khoáng vật quí hiếm của quặng bạc.

Enargit $Cu_3[AsS_4]$.

Thành phần hoá học: Cu - 48,3%; As - 19,1%; S - 32,6%. Thường chứa tạp chất Sb, Sc. Cấu trúc tinh thể của enargit tương tự cấu trúc của wurtzit: ở vị trí 3 nguyên tử Zn là ion Cu^+ với số phối trí 4. Vị trí thứ 4 là gốc anion $[AsS_4]^{3-}$.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mm2. Ô mạng cơ sở chứa $Cu_6As_2S_8$. Nhóm không gian Pnm. a_0 = 4,47; b_0 = 7,44; c_0 = 16,91 Å, $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,601 : 1 : 2,273. Thường gặp khối đặc sít, đôi khi có tinh thể dạng tấm.

Màu xám thép - đen sắt. Cát khai hoàn toàn theo (110) và rõ theo (010). Giòn. Độ cứng 3,5. Tỷ trọng 4,4 - 4,5. Dẫn điện kém. Ánh nửa kim loại. Hệ số phản xạ 23%.

Khác sphalerit bởi màu sắc, ánh và màu vết vạch; khác quặng đồng xám bởi tính cát khai hoàn toàn.

Dấu hiệu nhận biết: Theo dạng tinh thể, cát khai, màu. Vạch rơngen chính: 3,21 - 3,08 - 2,85. Hoà tan trong cường thuỷ, giải phóng lưu huỳnh. Nóng chảy trên than tạo thành màng As_2O_3; với soda, giải phóng Cu.

Nguồn gốc: Enargit có nguồn gốc nhiệt dịch nhiệt độ trung bình và thấp. Thường cộng sinh với các sulfua đồng khác. Trong đới oxi hoá, enargit được thay thế bằng malachit, azurit và khoáng vật thứ sinh khác.

Ứng dụng: Enargit là khoáng vật quan trọng của quặng đồng.

Tenantit $Cu_6^+Cu_6^{2+}As_4S_{13}$ và tetrahedrit $Cu_6^+Cu_6^{2+}Sb_4S_{13}$

Hai khoáng vật này là đại diện chủ yếu của quặng đồng xám. Thành phần chủ yếu của hai khoáng vật Cu - 45,77%; Sb - 29,22%; S - 25,01% (tetrahedrit) và Cu - 51,57%; As - 20,26%; S - 28,17% (tenantit). Ngoài ra trong thành phần có tới 17% Ag (freibergit) đến 20% Ag (schwazit) tới 10% Zn và nguyên tố khác.

Trong cấu trúc của quặng đồng xám, 6 tứ diện Cu^+S_4 liên kết với nhau bằng đỉnh chung theo kiểu sphalerit. Trong cấu trúc 4 anion $[AsS_3]^{4-}$ tạo thành tháp ba phương riêng lẻ và nguyên tử S được bao quanh bởi 6 ion Cu^{2+}.

Hệ lập phương. Dạng đối xứng $\bar{4}$3m. Ô mạng cơ sở chứa $Cu_{24}(Sb,As)_8S_{26}$. Nhóm không gian I43m. a_0 = 10,19 Å (tenantit), a_0 = 10,33 Å (tetrahedrit).

Tetrahedrit có dạng tinh thể rõ ràng. Tenantit có dạng tinh thể hình bốn mặt. Nhưng nói chung, quặng đồng xám thường tạo khối đặc sít và dạng hạt.

Màu xám thép đến đen sắt. Vết vạch cũng có màu tương tự. Trên bề mặt tinh thể có ánh kim. Hệ số phản xạ 30%. Trên vết vỡ và tinh thể không tươi có ánh mờ (nửa kim loại). Không có cát khai. Vết vỡ không bằng phẳng. Độ cứng 3 - 4,5. Tỷ trọng 4,6 - 5,1.

Dấu hiệu nhận biết: Dạng tinh thể, ánh mờ. Vạch rơngen chính 3,00 - 1,839 - 1,568 (tetrahedrit), 2,94 - 1,803 - 1,537 (tenantit). Hoà tan trong HNO_3. Giải phóng S, Sb_2O_3, As_2O_3 . Khi nung nóng dễ nóng chảy và giải phóng S, Sb_2O_3, As_2O_3.

Nguồn gốc: Nhiệt dịch nhiệt độ trung bình, thường cộng sinh với pyrit, chalcopyrit, galenit, vàng, barit, calcit và một số khoáng vật khác. Quặng đồng xám còn thành tạo trong quá trình ngoại sinh, trong đới làm giàu quặng của mỏ sulfua. Quặng đồng xám không tạo nên mỏ độc lập.

Ứng dụng: Quặng đồng xám cùng với khoáng vật chứa đồng khác tạo nên mỏ quặng đồng.

Antimonit Sb_2S_3.

Thành phần hoá học: Sb - 71,4%; S - 28,6%. Antimonit thường chứa một lượng nhỏ tạp chất As, Pb, Ag. Cấu trúc tinh thể của antimonit là những mạch zíc zắc, tạo nên từ nguyên tử Sb, S, trong đó Sb có số phối trí 3.

Hệ thoi. Dạng đối xứng tháp kép hệ thoi, mmm. Ô mạng cơ sở chứa Sb_8S_{12}. Nhóm không gian Pbnm. a_0 = 11,22; b_0 =11,30; c_0 = 3,84 Å, $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,9926 : 1 : 0,3395. Tinh thể có dạng lăng trụ kéo dài, dạng cột với vết khía theo chiều dài tinh thể.

Màu xám chì đến xám thép. Vết vạch cũng có màu tương tự. Ánh kim. Hệ số phản xạ 40%, đôi khi có sắc xanh. Cát khai hoàn toàn theo (010). Trên bề mặt cát khai thường thấy vết khía. Độ cứng 2 - 2,5. Tỷ trọng 4,6.

Dấu hiệu nhận biết: Dạng tinh thể, tập hợp. Vạch rơngen chính 3,566 - 1,933 - 1,687. Hoà tan trong HNO_3 , giải phóng Sb_2O_3. Đốt trên than, tạo màng trắng Sb_2O_3. Dưới tác dụng của KOH, sẽ bị mờ và tạo màu vàng.

Nguồn gốc: Có trong các mạch nhiệt dịch nhiệt độ thấp, cộng sinh với Cinabar, realgar v.v...

Ứng dụng: Antimonit là quặng Sb quan trọng, được ứng dụng trong công nghệ sản xuất hợp kim với chì và thiếc, chế sơn, trong công nghệ tráng men, kỹ nghệ thuỷ tinh, làm pháo bông.

Ở Việt Nam có nhiều mỏ antimoan, như mỏ Đồng Mô, Dương Huy, Thanh Mai, Văn Công (Quảng Ninh), Hoà Phú (Hà Giang), Hồi Xuân (Thanh Hoá) và nhiều nơi khác.

Bismutin Bi_2S_3.

Thành phần hoá học: Bi - 81,3%; S - 18,7%; có các tạp chất Pb, Sb, Fe. Cấu trúc tinh thể tương tự cấu trúc của antimonit.

Hệ thoi. Dạng đối xứng tháp đôi hệ thoi, mmm. Ô mạng cơ sở chứa Bi_8S_{12}. Nhóm không gian Pbnm. a_0 = 11,15; b_0 =11,29; c_0 = 3,98 Å, $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,9784 : 1 : 0,3523.

Tinh thể có dạng lăng trụ, dạng cột kéo dài đến dạng kim, vết khía thẳng đứng.

Màu xám chì đến trắng thiếc. Vết vạch xám chì. Ánh kim mạnh với hệ số phản xạ 40%. Cát khai hoàn toàn theo (010). Độ cứng 2 - 2,5. Tỷ trọng 6,4 - 6,8. Đây là khoáng vật hiếm.

Dấu hiệu nhận biết: Có hiện tượng chạy màu, sặc sỡ trên bề mặt tinh thể (bị oxi hoá). Cát khai hoàn toàn. Độ cứng thấp. Tỷ trọng cao. Vạch rơngen chính 3,50 - 3,08 - 2,79. Dễ hoà tan trong HNO_3. Khi nung nóng trên than dễ nóng chảy - tạo màng oxit bismut màu vàng chanh.

Nguồn gốc: Có trong các mạch nhiệt dịch nhiệt độ cao và greisen cùng với bismut kim loại, pyrit, wolframit, chalcopyrit, casiterit, thạch anh, topaz và những khoáng vật khác. Ngoài ra bismutin còn có trong skarn. Trong đới oxi hoá, bismutin bị biến đổi và tạo nên oxit Bi màu vàng - xanh.

Ứng dụng: Bismutin là quặng bismut quan trọng. Bismut được ứng dụng trong các hợp kim nhiệt độ thấp.

Boulangerit $Pb_5Sb_4S_{11}$ và ***Jamesonit*** $Pb_4FeSb_6S_{14}$ là những khoáng vật phổ biến của họ sulfo-muối có cấu trúc mạch. Bề ngoài chúng rất giống nhau. Trong cấu trúc tinh thể, các ion nhóm $[SbS_3]$ tạo hình tháp, liên kết với nhau thành mạch vô tận hoặc dải, kéo dài theo trục C. Boulangerit có thành phần Pb - 55,4%; Sb - 25,7%; S - 18,9%. Đôi khi có tạp chất Cu.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Ô mạng cơ sở chứa $Pb_{40}Sb_{32}S_{88}$. Nhóm không gian $P2_1/a$. a_0 = 21,54; b_0 =23,51; c_0 = 8,09; $\beta = 106^0 48'$; $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,9166 : 1 : 0,3475. Boulangerit thường có dạng tập hợp tóc, kim hoặc toả tia. Tinh thể kéo dài theo (001), đôi khi có dạng tấm (100).

Màu xám chì đến đen sắt. Vết vạch đen xám. Ánh kim. Hệ số phản xạ 34%. Cát khai trung bình theo (100), theo chiều kéo dài của tinh thể. Độ cứng 2,5 - 3. Tỷ trọng 6,2.

Dấu hiệu nhận biết: Tập hợp dạng tóc, kim. Vạch rơngen chính 3,71 - 2,815 - 1,861. Hoà tan trong HNO_3 và HCl, giải phóng H_2S. Dễ nóng chảy với soda, cho chì kim loại và màng Sb_2O_3 màu trắng.

Nguồn gốc: Chúng có nguồn gốc nhiệt dịch, cộng sinh với galenit, sphalerit, antimonit, quặng đồng xám, arsenopyrit và carbonat. Trên mặt đất boulangerit không bền vững, chuyển thành cerusit, oxit Sb.

Ứng dụng: Có thể thu hồi chì từ những khoáng vật này.

Auripigment As_2S_3.

Thành phần hoá học: As - 61%; S - 39%. Thường chứa tạp chất Se, Sb, V, Ge... Trong cấu trúc tinh thể, các lớp được tạo nên từ S và As có số phối trí 3.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Ô mạng cơ sở chứa As_8S_{12}. Nhóm không gian $P2_1/n$; $a_0 = 11,49$; $b_0 = 9,59$; $c_0 = 4,25$ Å, $\beta = 90^0 27'$; $a_0 : b_0 : c_0 = 1,198 : 1 : 0,443$. Tinh thể kéo dài có vết khía trên bề mặt, thường gặp dạng tấm giống mica và dạng tập hợp hạt, dạng đất.

Màu vàng da cam trên mặt tinh thể; trên mặt cát khai có màu vàng chanh hoặc màu vàng kim. Vết vạch có màu tương tự nhưng sáng hơn. Trên bề mặt tinh thể có ánh thuỷ tinh, trên mặt cát khai có ánh kim cương. Hệ số phản xạ 26%. Cát khai rất hoàn toàn theo (010), các tấm tinh thể mềm, uốn được, nhưng không đàn hồi. Độ cứng 1 - 2. Tỷ trọng 3,4 - 3,5. Tinh thể hai trục âm. Ng = 3,0; Nm = 2,8; Np = 2,4.

Nguồn gốc: Auripigment có nguồn gốc nhiệt dịch nhiệt độ thấp, cộng sinh với realgar. Theo thời gian, auripigment bị oxi hoá và chuyển thành arsenolit As_2O_3.

Ứng dụng: Trong trường hợp các khoáng vật auripigment và realgar tập trung thì có thể sử dụng như quặng As. Auripigment còn được dùng trong kỹ nghệ sản xuất màu vàng đối với hội họa.

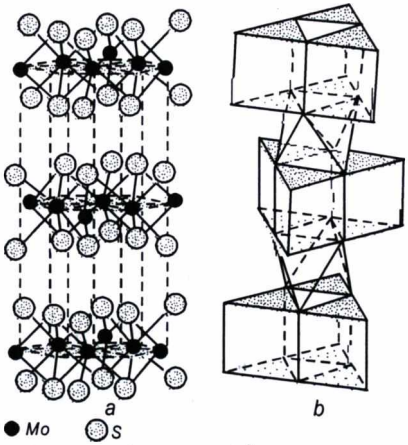
Molybdenit MoS_2.

Thành phần hoá học: Mo - 60%; S - 40%. Thường chứa tạp chất Re, Fe. Cấu trúc tinh thể được tạo nên từ các tập lớp của Mo và S.

Hệ sáu phương. Dạng đối xứng 6/mmm. Ô mạng cơ sở chứa Mo_2O_4. Nhóm không gian $P6_3/mmC$; $a_0 = 3,16$; $c_0 = 12,32$ Å, $a_0 : c_0 = 1 : 3,899$. Tinh thể dạng tấm nhỏ, đôi khi có dạng vảy với cát khai rất hoàn toàn theo (0001). Tập hợp lá vảy đôi khi như dạng sao.

Màu xám chì. Vết vạch trên giấy có màu xám xanh. Ánh kim mạnh. Hệ số phản xạ 40%. Độ cứng 1. Dẻo, không đàn hồi. Dính tay và mỡ khi sờ lên khoáng vật. Tỷ trọng 4,7 - 5,0. Tính dẫn điện yếu. Nhưng khi nung nóng tính dẫn điện tăng lên. Phân biệt với graphit bởi màu xanh da trời của vết vạch trên giấy.

Dấu hiệu nhận biết: Màu sắc, dạng tấm, ánh kim điển hình, độ cứng rất thấp và cát khai hoàn toàn. Vạch rơngen chủ yếu: 2,045 - 1,826 - 1,534. Rất khó hoà tan trong HNO_3 và cường thuỷ, tạo chất kết tủa trắng MoO_3. Nóng chảy khi nung nóng và cho ngọn lửa màu xanh vàng.



Hình 9.11. **Cấu trúc tinh thể molybdenit**
Dạng cầu (a), dạng đa diện (b)

Nguồn gốc: Molybdenit có nguồn gốc magma. Thường có dạng hạt trong granit, granodiorit. Thường gặp molybdenit trong pegmatit, greisen; cộng sinh với wolframit, casiterit, bismutin, arsenopyrit. Những mỏ công nghiệp thường liên quan với greisen và các thành tạo nhiệt dịch. Trong các mạch thạch anh, cùng với chalcopyrit; trong skarn cùng với hedenbergit, granat, scheelit, chalcopyrit. Đôi khi molybdenit phân tán trong thạch anh làm cho thạch anh có màu xám hoặc hơi có màu xanh da trời. Sản phẩm phong hoá của molybdenit là ferimolybdat $Fe_2[MoO_4]_3.7H_2O$ và powelit $Ca[MoO_4]$.

Ở Việt Nam, molybdenit có trong granit Lào Cai, Crongpha (gần Đà Lạt), núi Sam (Nam Bộ). Nếu trữ lượng khá lớn thì hàm lượng quặng chỉ cần 0,2 - 0,6% là mỏ đã khai thác được.

Ứng dụng: Molybdenit là khoáng vật chính của quặng molybden. Molybden được ứng dụng để chế tạo loại hợp kim đặc biệt có độ cứng cao và chịu được nung nóng đỏ, được sử dụng trong kỹ thuật điện. Molybden nguyên chất dùng làm dây tóc bóng đèn, đối cực của các ống tia X.

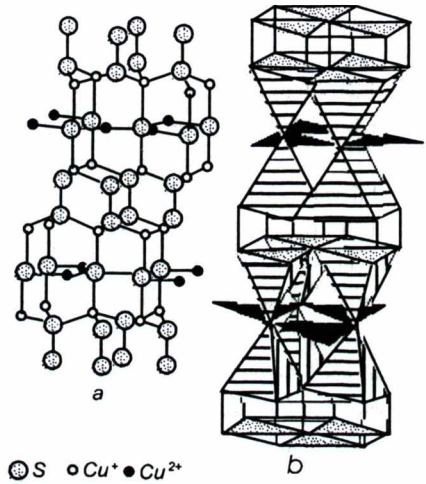
Covelin $Cu_2^+Cu^{2+}S[S_2]$ - Rút gọn có thể viết CuS. (Cu - 66,48%; S - 33,52%). Thường chứa tạp chất Fe.

Hệ sáu phương. Dạng đối xứng 6/mmm. Ô mạng cơ sở chứa Cu_6S_6. Nhóm không gian C6/mmc; $a_0 = 3,796$; $c_0 = 16,36$ Å, $a_0 : c_0 = 1 : 4,31$. Cấu trúc tinh thể của covelin là cấu trúc lớp và được tạo nên từ hai loại ion của lưu huỳnh: S^{2-} với $[S_2]^{2-}$ và hai loại ion đồng: Cu^{1+} và Cu^{2+}. Mỗi ion Cu^{2+} được bao quanh bởi 3 S^{2-} và tạo nên một tam giác đều. Ba tam giác lại liên kết với nhau qua đỉnh tạo nên lớp. Giữa các lớp có hai lớp tứ diện với Cu^{1+}, các mặt đáy được tạo nên từ các ion $[S_2]^{2-}$ có dạng lăng trụ ba phương (Hình 9.12).

Không rõ dạng tinh thể, thường là dạng bột, đôi khi dạng khối đặc sít.

Màu xanh, xám đen. Màu vết vạch xám đến đen. Ánh nửa kim loại. Cát khai hoàn toàn theo (0001). Giòn. Độ cứng 1,5 - 2. Tỷ trọng 4,6 - 4,7. Các tấm mỏng có tính dẻo. Tính chất quang học: một trục dương. Tán sắc cao. N = 1,45. Hệ số phản xạ thấp 9,5 - 15%, do bề mặt tinh thể không nhẵn

Dấu hiệu nhận biết: Dễ nhận biết theo màu sắc, độ cứng thấp. Vạch rơngen chính 3,04 - 2,81 - 1,89. Hoà tan trong HNO_3 nóng, thoát ra S; Khi nung nóng trên than cho ngọn lửa màu xanh da trời và tạo kết vón.



Hình 9.12. **Cấu trúc tinh thể covelin. Dạng cầu (a), dạng đa diện (b).**

Nguồn gốc: Covelin là khoáng vật đặc trưng cho quá trình ngoại sinh, đới làm giàu quặng của mỏ sulfua. Trong đới oxi hoá covelin cộng sinh với cuprit. Hai khoáng vật này được thành tạo do biến đổi chalcosin:

$$4Cu_2S + O_2 = \underset{\text{covelin}}{4CuS} + \underset{\text{cuprit}}{2Cu_2O}$$

Covelin có nguồn gốc nhiệt dịch. Covelin cũng có thể là sản phẩm của quá trình thoát khí:

$$H_2S + CuSO_4 = CuS + H_2SO_4$$

Trong nhiều trường hợp covelin có mặt trong hầu hết các mỏ đồng.

Ứng dụng: Cùng với các khoáng vật sulfua đồng khác, đặc biệt là chalcosin, covelin được khai thác như quặng đồng.

Hình thái khoáng vật lớp sulfua và các hợp chất tương tự

Chalcozin

Galenit

Sphalerit

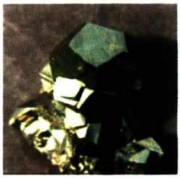
Cinaba

Pyrotin

Chalcopyrit

Bornit

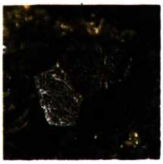
Pentlandit



Pyrit

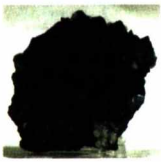
Marcasit

Arsenopyrit



Cobaltit

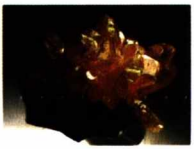
Realgar



Tetrahedrit

Antimonit

Bismutin



Auripigment

Molypdenit

Chương 10

HALOGENUA

1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG

Khoáng vật của halogenua là muối của các axit HF, HCl, HBr, HJ. Các nguyên tố tạo nên halogenua là nguyên tố kiềm Na, K, kiềm thổ Ca, Mg. Ngoài ra còn có mặt của các hợp chất Alumoflorua của kim loại kiềm và đất hiếm, sulfohalogenua Cu, Pb, Ag, Hg, Fe và các kim loại khác.

Trong lớp halogenua, mối liên kết ion đặc trưng cho các hợp chất phức tạp, có chứa các kim loại nặng.

Đa số các hợp chất đơn giản có cấu trúc phối trí. Rất ít gặp các halogenua có cấu trúc đảo, mạch, lớp và cấu trúc khung.

Trong các halogenua có cấu trúc phối trí, sự sắp xếp các nguyên tử của nguyên tố kích thước lớn có hoá trị 1^+ như K, Na theo hình tám mặt, chúng được các anion Cl^- và F^- bao quanh. Còn $[NH_4]Cl$ với cấu trúc kiểu C_sCl, thì $(NH_4)^+$ có số phối trí 12. Ca trong fluorit có số phối trí 8 (lập phương).

Phần lớn các halogenua là chất điện môi với ánh thuỷ tinh, trong suốt, có độ cứng thấp hoặc trung bình. Clorua dễ hoà tan trong nước. Những halogenua với tổ hợp anion có độ bền vững, độ cứng cao, nhưng ít phổ biến. Chỉ có kerargyrit Ag(Cl,Br) và những khoáng vật tương tự có ánh kim cương và dẻo. Tỷ trọng của halogenua không cao và phụ thuộc chủ yếu vào trọng lượng nguyên tử nguyên tố có trong thành phần khoáng vật.

Đa số halogenua kết tinh ở hệ lập phương, có dạng tinh thể đẳng thước hoặc tập hợp tinh thể hạt nhỏ. Cát khai hoàn toàn.

Phổ biến hơn cả là clorua, thành tạo trong điều kiện ngoại sinh, do bay hơi nước biển (halit, sylvin, carnalit, bishofit...). Phần lớn clorua (halit, salmiac, sylvin) và một số fluorua thành tạo trên miệng núi lửa hoặc tạo bao thể trong một loạt khoáng vật của thành tạo nhiệt dịch. Halogenua của các kim loại thường thành tạo trong đới oxi hoá của các mỏ quặng. Đa số florua liên quan với quá trình nội sinh. Viliaumit NaF

đặc trưng cho sienit nephelin, fluorit và một số alumoflorua thành tạo trong pegmatit, greisen, skarn và mạch nhiệt dịch.

Ngày nay đã xác định được khoảng 100 khoáng vật halogenua. Trong đó, phổ biến hơn cả và có giá trị thực tế, trước hết phải kể đến halit, sylvin, carnalit, bishofit. Chúng tạo nên những lớp trầm tích dầy có giá trị công nghiệp. Halit phục vụ cho công nghiệp thực phẩm. Sylvin, carnalit dùng làm phân bón trong nông nghiệp. Bishofit là quặng của magiê. Fluorit được dùng để sản xuất cryolit nhân tạo dùng trong điện phân nhôm. Ngoài ra fluorua còn là nguồn của nguyên tố đất hiếm.

2. PHÂN LOẠI

HALOGENUA CÓ CẤU TRÚC PHỐI TRÍ

Loại đơn giản

Nhóm fluorit		
Fluorit	CaF_2	Hệ lập phương
Ytrofluorit	YF_3	Hệ thoi
Nhóm halit		
Halit	NaCl	Hệ lập phương
Sylvin	KCl	-
Viliaumit	NaF	-
Nhóm salmiac		
Salmiac	$(NH_4)Cl$	
Nhóm kerargyrit		
Kerargyrit	Ag(Br, Cl)	Hệ lập phương
Iodargyrit	AgI	Hệ sáu phương
Nhóm cordieroit		
Cordieroit	$Hg_3Cl_2S_2$	Hệ một nghiêng

Loại phức tạp

Nhóm gagarinit		
Gagarinit	$NaTRCaF_6$	Hệ ba phương

Loại chứa nước

Nhóm carnalit		
Bishofit	$MgCl_2.6H_2O$	Hệ một nghiêng
Carnalit	$KMgCl_3.6H_2O$	Hệ thoi
Tachhydrit	$CaMg_2Cl_6.12H_2O$	Hệ ba phương

HALOGENUA CÓ CẤU TRÚC ĐẢO

Loại đơn giản

Nhóm avogadrit

Avogadrit	$K[BF_4]$	Hệ thoi

HALOGENUA CÓ CẤU TRÚC MẠCH

Loại đơn giản

Nhóm selait

Selait	MgF_2	Hệ bốn phương

Nhóm cryolit

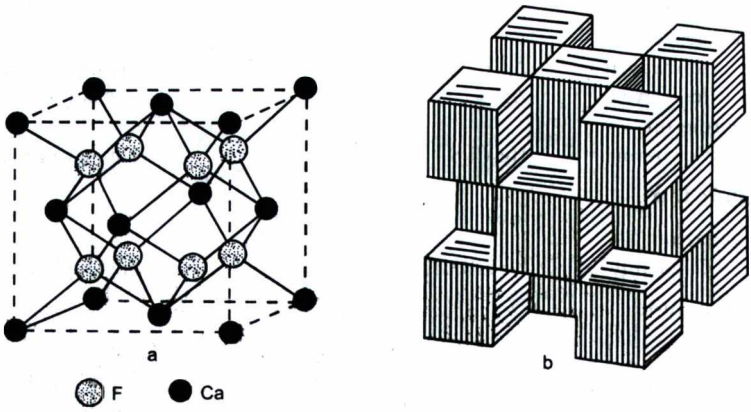
Cryolit	$Na_2[NaAlF_6]$	Hệ một nghiêng

3. MÔ TẢ KHOÁNG VẬT

Fluorit CaF_2

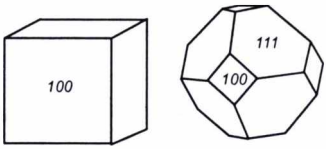
Thành phần hoá học: Ca - 51,2 %, F - 48,8 %. Fluorit thường chứa các tạp chất thay thế đồng hình Cl, Fe_2O_3, U, Y và TR. Trong cấu trúc tinh thể, các ion Ca ở vị trí lập phương của anion F^- (Hình 10.1).

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3m. Ô mạng cơ sở chứa Ca_4F_8, a_o = 5,45 Å. Nhóm không gian Fm3m. Tinh thể có dạng lập phương, hình ghép tám mặt lập phương (Hình 10.2), hiếm có hình 12 mặt thoi.



Hình 10.1. **Cấu trúc tinh thể fluorit dạng cầu (a), dạng đa diện (b)**

Ít khi tạo các tinh đám đẹp, khối đặc sít, dạng mạch, dạng toả tia hoặc tạo các lớp đồng tâm theo nhịp.



Hình 10.2. Tinh thể fluorit

Fluorit thường không màu, trắng, tím hoặc xanh. Đôi khi gặp tinh thể fluorit có tính phân đới theo màu. Cát khai hoàn toàn theo hình tám mặt.

Ánh thuỷ tinh. Độ cứng 4, giòn. Tỷ trọng 3,18. Đẳng hướng, N =1,434. Fluorit có màu phát quang đặc trưng, thường là màu tím hoặc màu xanh nước biển.

Các biến thể của fluorit: Fluorit quang học - trong suốt, không màu. Ratofkit - fluorit dạng đất, có màu tím xanh, thường gặp trong đá phấn hoặc đá vôi dolomit. Dấu hiệu phân biệt: Dạng tinh thể, màu sắc, cát khai, độ cứng, vạch rơngen chính 3,148 - 1,928 - 1,644. Hoà tan yếu trong HCl, hoà tan trong H_2SO_4.

Nguồn gốc: Nhiệt dịch. Các mỏ có giá trị công nghiệp thường có nguồn gốc nhiệt dịch nhiệt độ thấp. Hiếm hơn, có nguồn gốc skarn và greisen. Ratofkit có nguồn gốc trầm tích. Những khoáng vật cộng sinh với fluorit trong mạch thạch anh là barit, calcit, sulfua Pb, Zn, Sb và các kim loại khác, Trong greisen: muscovit, topaz, tourmalin, wolframit, casiterit; Trong skarn: granat, calcit, thạch anh.

Ở Việt Nam mỏ fluorit có giá trị công nghiệp đang được khai thác ở Phú Yên.

Ứng dụng: Fluorit được dùng trong công nghệ sản xuất nhôm, là nguồn cung cấp các hợp chất fluorua, fluorit có giá trị lớn trong việc sản xuất các vật liệu quang học.

Halit NaCl

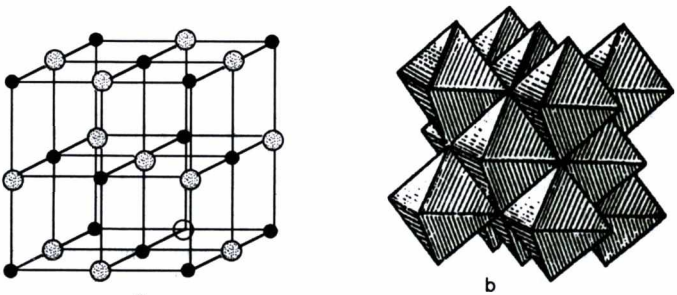
Thành phần hoá học: Na – 39,4 %, Cl – 60,6 %. Cấu trúc tinh thể: các ion Na phân bố trong các khoang trống hình tám mặt (Hình 10.3).

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3m. Ô mạng cơ sở chứa Na_4Cl_4. a_o = 5,628 Å. Nhóm không gian Fm3m. Tinh thể có dạng lập phương. Thường tạo khối đặc sít, tập hợp dạng hạt. Ánh thuỷ tinh. Cát khai hoàn toàn theo lập phương. Độ cứng 2, giòn. Tỷ trọng 2. Dễ hoà tan trong nước. Có vị mặn.

Đẳng hướng, N = 1,544. Có tính dẫn điện yếu, dẫn nhiệt cao. Các vạch rơngen chính: 1,990 – 1,259 – 1,149. Cho $AgNO_3$ vào dung dịch NaCl sẽ tạo chất kết tủa AgCl màu trắng.

Nguồn gốc: Trầm tích hoá học của biển và hồ. Cộng sinh với sylvin, thạch cao, anhydrit carnalit, đôi khi với borat, để tạo nên một vỉa muối dày. Đôi khi halit và sylvin được thành tạo trên miệng núi lửa.

Ứng dụng: Halit là nguồn thức ăn quan trọng, đồng thời là nguồn vật liệu cho công nghiệp hoá học để sản xuất HCl, soda, Cl, NaOH ...



Hình 10.3. **Cấu trúc tinh thể halit dạng cầu (a), dạng đa diện (b)**

Sylvin KCl

Thành phần hoá học: K - 52,5 %, Cl - 47,5 %. Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc của halit.

Hệ lập phương. Nhóm đối xứng m3m. Ô mạng cơ sở chứa K_4Cl_4. a_o = 6,28 Å. Nhóm không gian Fm3m. Sylvin thường có dạng tập hợp hạt, đặc sít, hiếm khi có dạng tinh thể lập phương, tám mặt lập phương. Màu trắng, xám, thường không màu. Đôi khi có màu đỏ nhạt do tạp chất cơ học Fe_2O_3. Sylvin thường trong suốt, thấu quang. Ánh thuỷ tinh, cát khai hoàn toàn theo lập phương. Độ cứng 2, giòn. Tỷ trọng gần 2. Khoáng vật dễ hoà tan trong nước. Có vị đắng. Đẳng hướng, N = 1,430. Dẫn nhiệt tốt. Vạch rơngen chính: 2,225 – 1,403 – 1,045.

Nguồn gốc: Giống halit, sylvin có nguồn gốc trầm tích hóa học ở biển, hồ. Thường cộng sinh với halit, thạch cao, anhydrit, carnalit và một số halogenua, sulfat khác, có thể cả borat nữa. Sylvin còn được thành tạo do sự thoát khí của núi lửa.

Ứng dụng: Sylvin là nguồn phân bón kali quan trọng.

Bishofit $MgCl_2.6H_2O$. Đôi khi chứa tạp chất Br (tới 1%).

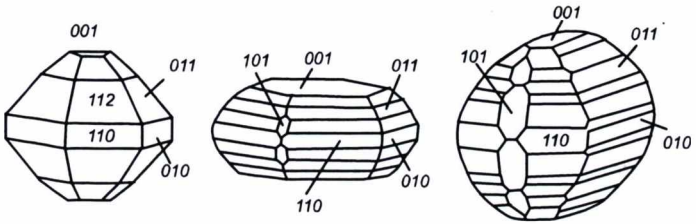
Trong cấu trúc tinh thể các ion Mg được bao quanh bởi các phân tử H_2O và 2 ion Cl^- trong khoang hình tám mặt. Còn 6 ion Cl tạo nên vòng lục giác trong mặt vuông góc với trục c. Hệ một nghiêng. Thường ở dạng tập hợp hạt, tóc, tấm hoặc tạo nên khối đặc sít. Màu trắng hoặc không màu, đôi khi đỏ, ánh thuỷ tinh hoặc mờ. Giòn. Vết vỡ không phẳng. Độ cứng 1-2. Tỷ trọng 1,6. Dễ hoà tan trong nước và phân huỷ trong không khí, vị rất đắng.

Nguồn gốc: Có nguồn gốc trầm tích, là một trong những khoáng vật kết tinh cuối cùng từ dung dịch muối và phân bố trên bề mặt của mỏ muối. Ngoài ra bishofit được thành tạo do phân huỷ carnalit.

Ứng dụng: Là nguồn nguyên liệu quan trọng để lấy Mg và muối của Mg.

Carnalit $KMgCl_3.6H_2O$

Thành phần hoá học: Mg - 8,7 %, K - 14,1 %, Cl - 38,3 %, H_2O - 38,9 %. Đôi khi có mặt Br, Pb, Cs, Li, Tl. Trong cấu trúc, phân tử bishofit ($MgCl_2$) và ion K được 6 ion Cl^- bao quanh tạo khoang tám mặt.



Hình 10.4. **Dạng tinh thể carnalit**

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Ô mạng cơ sở chứa $K_{12}Mg_{12}Cl_{36}.72\ H_2O$. Nhóm không gian Pban. a_o = 9,53. b_o = 16,08, c_o = 22,56 Å, a:b:c = 0 593 : 1 : 1,384. Carnalit thường có tập hợp hạt đặc sít.

Màu trắng, hồng, đỏ do có tinh thể hematit (Fe_2O_3). Đôi khi không màu. Giòn. Độ cứng 1-2. Tỷ trọng 1,6. Vị kiềm, đắng. Hai trục dương (+). Ng = 1,494, Nm = 1,475, Np = 1,466, Ng – Np = 0,028 2V = 70°. Dễ hoà tan trong nước, hút nước, phân huỷ trong không khí ẩm.

Nguồn gốc: Trầm tích hóa học, là một trong những khoáng vật được thành tạo cuối cùng từ dung dịch muối. Do đó carnalit phân bố ở phần trên của mỏ muối. Các lớp phân bố từ dưới lên trên: Thạch cao, anhydrit, halit, sylvin, carnalit, bishofit.

Ứng dụng: Carnalit là nguyên liệu cung cấp kim loại Mg và K để sản xuất phân bón.

Chương 11

OXIT VÀ HYDROXIT

1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG

Oxit và hydroxit là những hợp chất của kim loại, á kim với oxi và hydroxin. Oxi không những đóng vai trò quan trọng trong khoáng vật vô cơ mà cả trong khoáng vật hữu cơ. Hàm lượng trung bình của oxi trong vỏ Trái Đất là 47,0%. Có khoảng 40 nguyên tố kết hợp với oxi. Trong vỏ Trái Đất, 99,9% oxi ở dạng hợp chất, chỉ có 0,01% ở trạng thái tự do.

Xem xét theo độ sâu của vỏ Trái Đất, lượng oxi ở dưới sâu ít hơn ở gần mặt đất. Do đó trong quá trình thành tạo khoáng vật của nguyên tố có nhiều hoá trị thì ở dưới sâu sẽ thành tạo khoáng vật của nguyên tố có hoá trị thấp. Ở gần mặt đất thì thành tạo khoáng vật của nguyên tố có hoá trị cao hơn (ví dụ khoáng vật của mangan: ở dưới sâu, trong quá trình biến chất, khoáng vật braunit - $Mn^{4+}Mn^{2+}O_3$ và hausmanit - $Mn^{4+}Mn_2^{2+}O_4$, được thành tạo. Còn ở gần mặt đất, chủ yếu gặp pyrolusit - $Mn^{4+}O_2$).

Một đặc điểm đáng chú ý là oxi trong tự nhiên, tồn tại ở ba dạng đồng vị: O^{16} - 99,76%, O^{17} - 0,042%, O^{18} - 0,198%. Chúng có độ hoạt động khác nhau và đóng vai trò khác nhau trong quá trình tạo khoáng.

Oxi đồng vị 16 chiếm lượng nhiều hơn trong quá trình nội sinh. Nhưng trong quá trình ngoại sinh lượng O^{18} tăng lên. Trong quá trình tạo khoáng H_2O cũng là yếu tố không thiếu được.

Ví dụ: $H_2O = (OH)^{1-} + H^{1+}$

$Fe_2[SO_4]_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$

Ngày nay có tới 150 khoáng vật của oxit, hydroxit được xác định, chiếm gần 17% trọng lượng của toàn bộ vỏ Trái Đất. Trong đó 50 khoáng vật là của Fe.

Trong oxit đặc trưng là mối liên kết ion, rất ít khoáng vật có mối liên kết cộng hoá trị và kim loại (một số oxit phức tạp, chứa Fe, Ti, Nb, Ta...). Trong hydroxit còn có mối liên kết hydro.

1.1. Thành phần hoá học

Hiện tượng thay thế đồng hình rất ít phổ biến trong oxit đơn giản. Hàm lượng tạp chất chỉ 1% và đạt vài % trong trường hợp thay thế đồng hình không cùng hoá trị.

Những oxit có thành phần phức tạp chứa các cation có hoá trị khác nhau đôi khi được coi như các hợp chất trung gian giữa oxit và các muối axit. Đối với oxit phức tạp, tính thay thế đồng hình phổ biến hơn. Tính thay thế đồng hình cùng hoá trị thường thấy trong magnetit $FeFe_2O_4$ và cromit $FeCr_2O_4$, trong đó Fe^{2+} được thay thế bằng ion Mg^{2+}, Mn^{2+}, còn Fe^{3+} và Cr^{3+} được thay thế bằng Al^{3+}, Mn^{3+}. Sự thay thế đồng hình không cùng hoá trị có giới hạn thường thấy trong casiterit, một lượng lớn Fe^{3+} và Nb^{5+} thay thế cho Sn^{4+} theo sơ đồ:

$$Sn_{1-2n}(Fe^{3+}{}_{Sn})'_n(Nb^{5+})_nO_2$$

Thay thế đồng hình không cùng hoá trị rất đặc trưng đối với titanat, niobit và tantalat. Trong samarskit, Y^{3+} thường được thay thế bởi U^{4+} hoặc Th^{4+} còn Nb^{5+} được thay thế bởi Fe^{3+} theo sơ đồ:

$$Y^{3+}{}_{1-2n}(U^{4+}{}_{Y^{3+}})_{2n}Nb^{5+}{}_{2-n}(Fe^{3+}{}_{Nb^{5+}})_n''O_6$$

1.2. Cấu trúc tinh thể

Hầu như các khoáng vật của lớp này đều kết tinh ở hạng trung và hạng cao. Bán kính ion của oxi và nhóm (OH) đều vào khoảng 1,36 Å. Như vậy hầu hết các loại cấu trúc tinh thể phụ thuộc vào bán kính cation, hoá trị của chúng và mối liên kết hoá học giữa các ion. Cấu trúc phối trí rất đặc trưng đối với oxit đơn giản, trong đó các cation có số phối trí 8 và 6 - ví dụ như uraninit UO_2 và periclas MgO. Đối với những khoáng vật, với luật xếp cầu sáu phương các oxi, thì các cation chiếm 2/3 vị trí khoang tám mặt, ví dụ, corindon Al_2O_3 và hematit Fe_2O_3. Các oxit phức tạp cũng có cấu trúc phối trí với luật xếp cầu của oxi mà trong đó cation chiếm một phần các khoang bốn mặt và khoang tám mặt.

Cấu trúc đảo hầu như không đặc trưng cho oxit. Rất hiếm khoáng vật có cấu trúc đảo - như arsenolit As_2O_3 và senarmontit Sb_2O_3.

Trong cấu trúc mạch của oxit, các cation phân bố trong khoang tám mặt với luật xếp cầu sáu phương của oxi theo dạng thẳng (trong casiterit) hoặc dạng zíc zắc (trong columbit) của các mạch luân phiên nhau.

Cấu trúc dải và cấu trúc lớp đặc trưng cho hydroxit. Trong cấu trúc, với luật xếp cầu sáu phương của OH^-, các cation có số phối trí 6.

Trong oxit có cấu trúc đảo, các nhóm nguyên tử ở dạng bốn mặt $[SiO_4]$ (trong thạch anh), hình tám mặt $[TiO_6]$ hoặc $[NbO_6]$ (trong peropskit và pyrochlor) liên kết với nhau bởi oxi. Trong cấu trúc của oxit phức tạp của Ti, Nb, Ta, các cation có kích thước lớn chiếm các khoang trống trong khung.

Đặc biệt, trong oxit phức tạp các cation khác nhau có thể cùng số phối trí, cũng có thể khác số phối trí.

Ilmenit	- $FeTiO_3$	- Fe^{3+}, Ti^{4+} có số phối trí 6.
Peropskit	- $CaTiO_3$	- Ti^{4+}, Nb^{5+} có số phối trí 6, Ca(Na) có bán kính lớn, có số phối trí 12
Spinel	- $MgAl_2O_4$	- Al^{3+} có số phối trí 6, Mg^{2+} - 4

Tính chất, hình thái của oxit và hydroxit liên quan chặt chẽ với đặc điểm hoá tinh thể và dạng liên kết hoá học.

Khoáng vật có cấu trúc phối trí và cấu trúc đảo thường có dạng đẳng thước. Còn oxit có cấu trúc mạch thường có dạng tinh thể lăng trụ kéo dài. Khoáng vật có cấu trúc dải, lớp thường tạo tập hợp dạng vảy và thể hiện rõ tính cát khai.

Đặc biệt, đối với oxit thường hay gặp các loại liên tinh: hematit - rutil, magnetit - ilmenit, magnetit - spinel.

1.3. Tính chất vật lý

Tính chất vật lý của oxit liên quan với thành phần của chúng. Màu sắc của oxit và hydroxit rất khác nhau: từ nhạt đến sẫm. Nhiều khoáng vật không trong suốt và chỉ trong suốt trong các mảnh và lát mỏng. Đặc biệt màu của chúng liên quan với các tạp chất gây màu: Cr^{3+}, Fe, Mn, Ti, Nb, Ta.

Tính bền vững hoá học làm cho khoáng vật oxit có độ cứng cao: 6 - 9, đặc biệt những oxit có cấu trúc phối trí (corindon, spinel), oxit đơn giản có cấu trúc khung (thạch anh)* và cấu trúc mạch (casiterit) có độ cứng tương đối cao. Các oxit còn lại có độ cứng trung bình (từ 5 đến 6). Chỉ riêng hydroxit có cấu trúc lớp với mối liên kết hydro có độ cứng rất thấp. Khi oxi được thay thế bằng nhóm $(OH)^{1-}$ thì tỷ trọng giảm:

		Tỷ trọng
Corindon	- Al_2O_3	4,02
Diaspo	- $HAlO_2$	3,44
Boehmit	- AlO(OH)	3,01
Gibsit	- $Al(OH)_3$	2,40

1.4. Nguồn gốc

Nguồn gốc của oxit liên quan với các quá trình khác nhau: quá trình magma, pegmatit, biến chất, nhiệt dịch, ngoại sinh.

Oxit là quặng quan trọng của các nguyên tố Fe, Cr, Mn, Ti, Al, Nb, Ta, U, Th, TR và những kim loại khác, đồng thời là những khoáng sản phi kim loại có ích.

---

* Theo A.V Milovsky, O.V Kononov.

2. PHÂN LOẠI

OXIT CÓ CẤU TRÚC PHỐI TRÍ

Loại đơn giản

Nhóm cuprit		
Cuprit	Cu_2O	Hệ lập phương
Nhóm periclas		
Periclas	MgO	-
Nhóm uraninit		
Uraninit	UO_2	-
Thorianit	ThO_2	-
Badeleyit	ZrO_2	Hệ một nghiêng
Nhóm corindon		
Corindon	Al_2O_3	Hệ ba phương
Hematit	Fe_2O_3	-

Loại phức tạp

Nhóm ilmenit		
Ilmenit	$FeTiO_3$	Hệ ba phương
Geikielit	$MgTiO_3$	-
Nhóm spinelit		
Spinel	$MgAl_2O_4$	Hệ lập phương
Cromit	$FeCr_2O_4$	-
Magnetit	$FeFe_2O_4$	-
Hercynit	$FeAl_2O_4$	Hệ lập phương
Franklinit	$(Fe,Zn,Mn).(Fe,Mn)_2O_4$	Hệ lập phương
Gahnit	$ZnAl_2O_4$	-
Magnesioferit	$MgFe_2O_4$	-
Unvit	Fe_2TiO_4	-

OXIT CÓ CẤU TRÚC MẠCH

Loại đơn giản

Nhóm rutil - casiterit		
Rutil	TiO_2	Hệ bốn phương
Anatas	TiO_2	-
Brookit	TiO_2	Hệ thoi
Casiterit	SnO_2	Hệ bốn phương
Ilmenorutil	$FeTiNbO_6$	-

Nhóm oxit và hydroxit Mn

Pyrolusit	MnO_2	Hệ bốn phương
Manganit	$MnO(OH)$	Hệ một nghiêng
Psilomelan	$BaMn^{2+}Mn_9^{4+}O_{20}.3H_2O$	Hệ thoi

Loại phức tạp

Nhóm oxit Ta, Nb, Ti, W

Columbit	$(Fe,Mn)Nb_2O_6$	Hệ thoi
Tantalit	$(Fe,Mn)Ta_2O_6$	-
Samarskit	$Y(Fe,U).(Ta,Nb)_2O_8$	Hệ một nghiêng
Fersmit	$CaNb_2O_6$	Hệ thoi

HYDROXIT CÓ CẤU TRÚC DẢI VÀ LỚP

Loại đơn giản

Nhóm brucit

Brucit	$Mg(OH)_2$	Hệ ba phương

Nhóm hydroxit Al

Hydragilit	$Al(OH)_3$	Hệ một nghiêng
Boehmit	$AlO(OH)$	Hệ thoi
Diaspo	$AlOOH$	Hệ thoi

Nhóm hydroxit Fe

Goetit	$FeOOH$	Hệ thoi
Lepidocrocit	$FeO(OH)$	-
Hydrogeotit	$FeOOH.nH_2O$	(vô định hình)

OXIT CÓ CẤU TRÚC KHUNG

Loại phức tạp

Nhóm peropskit

Peropskit	$CaTiO_3$	Hệ lập phương
Loparit	$(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)O_3$	-

Nhóm aeschynit

Aeschynit	$CeTiNbO_6$	Hệ thoi

Nhóm pyrochlor

Pyrochlor	$NaCaNb_2O_6(OH,F)$	Hệ lập phương
Microlit	$NaCaTa_2O_6(OH,F)$	-
Betaphit	$(Na,U)TiNbO_6F$	-

Theo phân loại của Milovsky A.V, 1982, nhóm thạch anh được coi là oxit theo công thức hoá học (SiO_2), song về bản chất khoáng vật và cấu trúc thì xếp nhóm thạch anh vào silicat khung là hợp lý hơn (Dana, 1993).

3. MÔ TẢ KHOÁNG VẬT

3.1. Oxit có cấu trúc phối trí

Cuprit Cu_2O.

Thành phần hoá học: Cu - 88,8%, O - 11,2 %. Đôi khi chứa tạp chất cơ học: Cu, oxit sắt, opal.

Cuprit có cấu trúc dạng tâm khối của nguyên tử oxi. Cu^{2+} có số phối trí 2, O^{2-} có số phối trí 4.

Hệ lập phương. Dạng đối xứng 432. Ô mạng cấu trúc chứa Cu_4O_2. Nhóm không gian $P4_13$. a_0 = 4,26 Å.

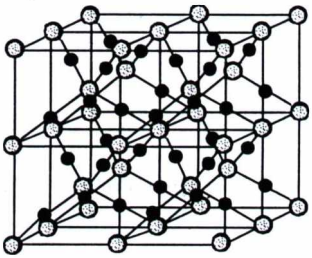
Dạng tinh thể: tinh thể nhỏ, có dạng hình tám mặt, hiếm khi có dạng lập phương, chủ yếu dạng khối hạt đặc sít. Đôi khi tạo hỗn hợp với hydroxit Fe.

Tính chất vật lý: Màu đỏ với nhiều ánh khác nhau. Vết vạch đỏ. Độ cứng 3,5 - 4.

Tỷ trọng 6. Hệ số phản xạ khoảng 25%. Các vạch rơngen chính: 2,456 - 1,505 - 1,280. Hoà tan trong HCl.

Nguồn gốc: Cuprit thành tạo trong đới oxi hoá do sự phân huỷ sulfua đồng và cộng sinh cùng với đồng tự sinh, malachit, azurit, hydroxit Fe và một số khoáng vật thứ sinh khác. Khi bị phá huỷ, cuprit chuyển thành malachit giả hình theo cuprit.

Ứng dụng: Cuprit được coi như nguyên liệu để luyện đồng.



Hình 11.1. **Cấu trúc tinh thể cuprit**

Uraninit UO_2.

Thành phần hoá học: UO_2 - 4,41 - 74,43 %, UO_3 - 1,8 - 59,9 %, Ngoài ra còn có Th, Ra, Ac, Po, TR, Pb, He. Hàm lượng Th, Ra, Pb, He có trong uraninit không nhiều.

Uraninit có cấu trúc giống cấu trúc của fluorit. U^{4+} nằm ở vị trí Ca^{2+} (số phối trí 8), còn O^{2-} ở vị trí F^-.

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3m. Ô mạng cấu trúc chứa U_4O_8. Nhóm không gian Fm3m. a_0=5,47 Å.

Dạng tinh thể: Uraninit có dạng tinh thể lập phương, hiếm khi có dạng cành cây, dạng thận hoặc dạng khối đặc sít.

Tính chất vật lý: Màu đen, xám nâu. Màu vết vạch nâu đen. Ánh nửa kim loại. Độ cứng 5,6 - 6, giòn. Tỷ trọng 10,3 - 10,6. Có tính phóng xạ mạnh. Hệ số phản xạ 14%.

Các vạch rơngen chính: 3,112 - 1,917 - 1,634.

Nasturan khác với uraninit bởi sự có mặt của U^{6+}. Do thừa hoá trị dương, nên được trung hoà bởi ion O^{2-}, tạo ion uranin $(UO_2)^{2+}$.

Nguồn gốc: Uraninit có nguồn gốc pegmatit, trong tổ hợp với feldspar, orthit, zircon, monazit. Không tạo nên mỏ lớn. Uraninit có nguồn gốc nhiệt dịch, trong tổ hợp với pyrit, chalcopyrit, galenit, acsenua Co, Ni, Bi, với barit, fuorit, carbonat. Các mỏ uraninit nguồn gốc nhiệt dịch có giá trị lớn trong thực tế. Ngoài ra uraninit còn có nguồn gốc trầm tích, trong các đá chứa bitum. Trong đới oxi hoá, uraninit không bền vững, biến đổi thành các khoáng vật thứ sinh như autunit, torbernit ...

Ứng dụng: Uraninit là quặng quan trọng của uran và radi.

Bảng 11.1. **Đặc điểm của oxit có cấu trúc phối trí**

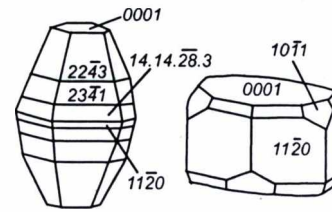
Khoáng vật	Hệ tinh thể	Nhóm không gian	Thông số ô mạng (Å)		Vạch rơngen chính
			a_0	c_0	
Corindon	Ba phương	$R\bar{3}C$	4,76	13,01	2,081-1,599 - 1,374
Hematit	-	$R\bar{3}C$	5,049	13,75	2,696 - 2,516 - 1,834
Ilmenit	-	$R\bar{3}$	5,093	14,07	2,74 - 2,53 - 1,72
Spinel	Lập phương	Fd3m	8,086		2,441 - 1,427 - 1,503
Cromit	-	Fd3m	8,35		2,42 - 1,42 - 1,55
Magnetit	-	Fd3m	8,37		2,541 - 1,612 - 1,479

Corindon Al_2O_3.

Thành phần hoá học: Al - 52,2 %, O - 47,8 %. Đôi khi corindon chứa tạp chất Cr, Fe và Ti. Cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi luật xếp cầu sáu phương. Trong đó ion Al^{3+} chiếm 2/3 khoang tám mặt.

Hệ ba phương. Dạng đối xứng $\bar{3}$m. Ô mạng cấu trúc chứa $Al_{12}O_{18}$. $a_o : c_o = 1 : 1,365$.

Dạng tinh thể: corindon có dạng tấm dầy, dạng lăng trụ tháp kép, tháp đôi, dạng thoi ... (Hình 11.2).



Hình 11.2. **Tinh thể corindon**

Tính chất vật lý: Màu xanh, xanh xám, xám, hồng. Ánh thuỷ tinh - kim cương. Không có cát khai. Thường có vết nứt theo (0001). Độ cứng 9. Tỷ trọng 3,95 - 4,1.

Tính chất quang học: một trục, âm. Đôi khi hai trục. Ng = 1,767, Np=1,759, $2V = 58^0$.

Các biến thể: Corindon trong suốt có màu xanh nước biển gọi là saphir. Corindon màu đỏ máu gọi là ruby (màu sắc do tạp chất Cr_2O_3). Nazdac là loại đá corindon dạng hạt đặc sít xám đen do có tạp chất mịn của hematit, spinel và những khoáng vật khác.

Nguồn gốc: Corindon có nguồn gốc magma, pegmatit, nguồn gốc biến chất, biến chất tiếp xúc trao đổi.

Ứng dụng: Corindon và nazđac được sử dụng như nguyên liệu bột mài. Ruby và saphir là đá quí.

Ở Việt Nam có hai mỏ đá quí ở Quỳ Châu tỉnh Nghệ An và Lục Yên tỉnh Yên Bái.

Hematit Fe_2O_3.

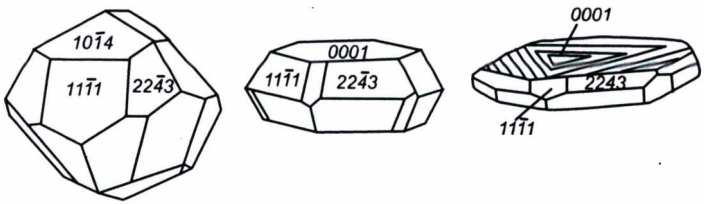
Thành phần hoá học: Fe - 70,0%, O - 30 %. Đôi khi chứa Ti, Mg. Cấu trúc tinh thể giống corindon.

Hệ ba phương. Nhóm đối xứng $\bar{3}$m. Ô mạng cơ sở cấu trúc chứa Fe_4O_6. $a_0 : c_0 = 1 : 2,732$.

Dạng tinh thể: dạng tấm, vảy (Hình 11.3).

Tính chất vật lý: Màu đỏ, đỏ sẫm đến đen. Vết vạch màu đỏ rượu vang. Không từ tính. Ánh giả kim loại. Độ cứng 5 - 6. Tỷ trọng 5 - 5,2. Hệ số phản xạ 25%.

Tính chất quang học: Một trục, âm. Ng = 3,01, Np = 2,78. Hoà tan trong axit HCl đậm đặc.



Hình 11.3. **Tinh thể hematit**

Mactit là giả hình của hematit theo magnetit. Hematit vảy nhỏ đôi khi tạo nên dạng "hoa hồng sắt", "mica" sắt.

Nguồn gốc: Hematit có nguồn gốc tiếp xúc trao đổi, nhiệt dịch và trầm tích. Trong đới oxi hoá, hematit không bền vững chuyển thành hydroxit Fe.

Ứng dụng: Hematit là khoáng vật quan trọng của quặng sắt.

Ilmenit $FeTiO_3$

Thành phần hoá học: Fe - 36,8%, Ti - 0 - 31,6%, ilmenit thường chứa tạp chất Mg, Mn, Nb, Cr, V ...

Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc của corindon. Trong đó 1/3 khoang trống tám mặt chứa ion Fe^{2+}, còn lại là Ti^{4+}.

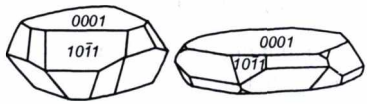
Hệ ba phương. Dạng đối xứng $\bar{3}$. Ô mạng cấu trúc chứa $Fe_2Ti_2O_6$. $a_0 : c_0 = 1 : 2{,}764$.

Dạng tinh thể: Tinh thể dạng tấm, tấm dầy, dạng tấm giả lục phương. Thường có dạng hạt không đều đặn (Hình 11.4).

Tính chất vật lý: Màu đen. Vết vạch nâu. Ánh kim hoặc nửa kim loại. Vết vỡ vỏ sò. Độ cứng 5 - 6. Tỷ trọng 4,72. Đôi khi có từ tính yếu .

Tính chất quang học: Một trục, âm. Lưỡng chiết suất cao. Hệ số phản xạ 18%.

Hoà tan chậm trong HCl nóng.



Hình 11.4. **Tinh thể ilmenit**

Nguồn gốc: Ilmenit có nguồn gốc magma, liên quan với đá phun trào mafic, tạo nên những ổ hoặc xâm tán. Ilmenit thường có trong pegmatit kiềm cùng với sphen, feldspar, biotit và một số khoáng vật khác. Ngoài ra ilmenit còn có trong kimberlit và carbonatit. Trong đới oxi hoá, ilmenit bền vững và tập trung tạo nên mỏ sa khoáng.

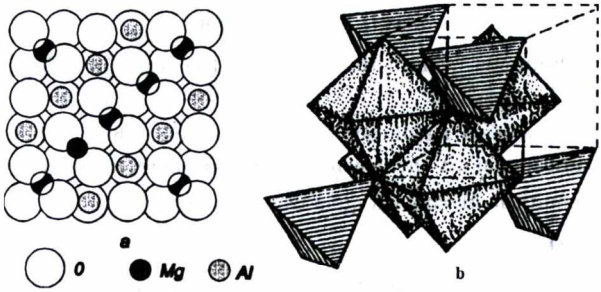
Ứng dụng: Ilmenit là quặng quan trọng của titan, để thu hồi Ti cho việc chế tạo loại hợp kim đặc biệt, làm bột màu trắng.

Ở Việt Nam có các mỏ sa khoáng ilmenit Cát Khánh, Qui Nhơn, Kỳ Anh, Kỳ Hải, Cẩm Xuyên, Cửa Thuận ...

Spinel $MgAl_2O_4$

Thành phần hoá học: MgO - 28,2%, Al_2O_3 - 71,8%, thường có tạp chất Fe_2O_3, FeO. Ngoài ra còn có tạp chất Cr^{3+}, Ti^{4+}.

Cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi luật xếp cầu lập phương của oxi trong đó Mg chiếm 1/8 khoang bốn mặt, Al chiếm 1/2 khoang tám mặt (Hình 11.5).



Hình 11.5. **Mô hình cấu trúc tinh thể spinel dạng cầu (a), dạng đa diện (b)**

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3m. Ô mạng cấu trúc chứa $Mg_8Al_{16}O_{32}$.

Dạng tinh thể: Tinh thể có dạng hình tám mặt, dạng song tinh.

Tính chất vật lý: Màu xanh lơ, xanh lục, xanh nước biển, hồng, đỏ, nâu đến đen. Ánh thuỷ tinh. Độ cứng 8. Tỷ trọng 3,5 - 3,7. N = 1,718 - 1,75.

Hoà tan trong H_2SO_4 đậm đặc.

Spinel quí có màu hồng, xanh do có tạp chất Cr^{3+}.

Nguồn gốc: Spinel có nguồn gốc tiếp xúc, thường có trong đá hoa, đặc biệt trong đá hoa dolomit, đá skarn magnesit cùng với phlogopit, pyroxen, scapolit. Spinel còn có trong đá phiến kết tinh, gneis, đôi khi có trong đá siêu biến chất, đá siêu mafic.

Ứng dụng: Spinel trong suốt có màu đẹp được sử dụng như đá quí.

Cromit $FeCr_2O_4$

Thành phần hoá học: FeO - 32%, Cr_2O_3 - 68%. Thường chứa các tạp chất Mg, Fe^{3+}, Al.

Cấu trúc giống spinel.

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3m. Ô mạng cấu trúc chứa $Fe_8Cr_{16}O_{32}$. Tinh thể dạng tám mặt

Dạng tập hợp: Cromit thường tạo khối đặc sít, dạng xâm tán, dạng tập hợp hạt.

Tính chất vật lý: Màu đen. Vết vạch nâu. Ánh giả kim loại. Độ cứng 5,5. Tỷ trọng 4,5 - 4,8. Đôi khi có từ tính yếu, do chứa bao thể magnetit (sản phẩm phân huỷ dung dịch rắn). Hệ số phản xạ 12%.

Nguồn gốc: Cromit có nguồn gốc magma, liên quan với đá siêu mafic (dunit, peridotit), tạo nên các hạt xâm tán hoặc các ổ tinh thể. Cùng với cromit, có mặt các khoáng vật magnetit, bạch kim.

Ứng dụng: Cromit là quặng crom duy nhất. Trong luyện kim crom được sử dụng để tạo hợp kim cứng và chống ăn mòn. Những quặng nghèo crom được dùng trong luyện kim như nguyên liệu chịu lửa. Crom còn được dùng làm bột màu.

Ở Việt Nam có mỏ sa khoáng cromit Cổ Định, Thanh Hoá.

Magnetit $FeFe_2O_4$.

Thành phần hoá học: FeO - 31%, Fe_2O_3 - 69,0 %. Magnetit thường chứa tạp chất Mg, Ti, Mn, Cr.

Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc của spinel. Trong khoang 4 mặt chứa 1/2 số ion Fe^{3+}, còn trong khoang tám mặt chứa 1/2 số ion Fe^{3+} và tất cả các ion Fe^{2+}.

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3m. Ô mạng cấu trúc chứa $Fe_8^{2+}Fe_{16}^{3+}O_{32}$.

Dạng tinh thể. Tinh thể hình tám mặt, mười hai mặt thoi. Thường tạo khối đặc sít, dạng tập hợp, dạng xâm tán...

Tính chất vật lý: màu đen. Vết vạch đen. Ánh kim loại hoặc giả kim loại. Độ cứng 5,5 - 6. Tỷ trọng 5 - 5,2. Từ tính mạnh. Hệ số phản xạ 21%.

Biến thể: Titanomagnetit là magnetit chứa TiO_2 tới vài %, và một lượng nhỏ vanadi. Magnomagnetit $(Fe,Mg)Fe_2O_4$ là magnetit giàu Mg, cromomagnetit là magnetit chứa Cr.

Nguồn gốc: Magnetit có nguồn gốc magma, liên quan với đá magma mafic, siêu mafic, nguồn gốc biến chất tiếp xúc, nguồn gốc nhiệt dịch. Đôi khi magnetit có mặt trong đá phiến clorit, talc.

Trong quá trình oxi hoá, magnetit chuyển thành mactit, sau đó chuyển thành các loại hydroxit sắt khác nhau. Magnetit còn có mặt trong sa khoáng.

Ứng dụng: Magnetit là khoáng vật quan trọng của quặng sắt. Titanomagnetit còn là nguồn cung cấp titan và vanadi.

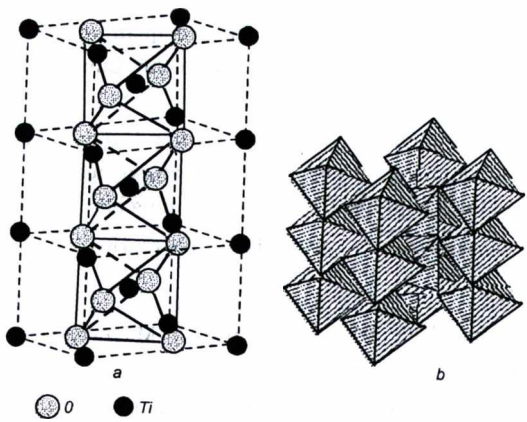
3.2. Oxit có cấu trúc mạch

Rutil TiO_2.

Trong thành phần rutil, đôi khi có tạp chất Fe, Nb, Ta, Sn, V...

Cấu trúc của rutil đặc trưng bởi luật xếp cầu sáu phương của oxi. Trong đó 1/2 số khoang tám mặt tạo thành dải dọc theo trục bậc hai, chứa ion Ti.

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng 4/mmm. Ô mạng cấu trúc chứa Ti_2O_4 . $a_0 : c_0 = 1 : 0,644$.



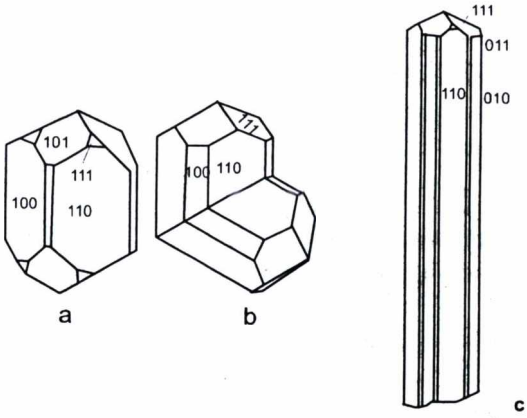
Hình 11.6. **Cấu trúc tinh thể rutil dạng cầu (a), dạng đa diện (b)**

Dạng tinh thể: Tinh thể có dạng lăng trụ, có vết khía theo mặt lăng trụ. Thường có dạng hình kim, có song tinh và tam tinh đặc trưng (Hình 11.7).

Tính chất vật lý: Màu đỏ nâu, đỏ sẫm, nâu đen đến đen. Đôi khi có màu xanh da trời nhạt. Vết vạch nâu sáng hoặc vàng. Ánh kim cương - Ánh kim loại. Cát khai rõ theo chiều dài tinh thể. Vết vỡ vỏ sò. Độ cứng 6 - 6,5. Tỷ trọng 4,2.

Bảng 11.2. **Đặc điểm của oxit có cấu trúc mạch**

Khoáng vật	Hệ tinh thể	Nhóm không gian	Thông số ô mạng (Å)			Vạch rơngen chính
			a_0	b_0	c_0	
Rutil	bốn phương	P4/mnm	4,58		2,95	3,242 - 2,488 - 1,689
Anatas	-	I4/amd	3,73		9,37	3,508 - 1,877 - 1,696
Brookit	thoi	Pbca	5,436	9,16	5,14	3,22 - 2,45 - 1,681
Casiterit	bốn phương	P4/mnm	4,72		3,17	1,758 - 1,213 - 1,079
Pyrolusit	-	P4/mnm	4,38		2,85	3,118 - 2,404 - 1,622



Hình 11.7. **Dạng tinh thể rutil, a, c - tinh thể đơn, b - song tinh**

Tính chất quang học: Một trục, dương. Ng = 2,903, Np = 2,616, Ng - Np = 0,287.

Các biến thể: Sagenit là rutil hình kim, thường bám trên các khoáng vật khác, hay gặp trong tinh thể thạch anh như bao thể cứng.

Nguồn gốc: Rutil có nguồn gốc magma, biến chất, trong các mạch nhiệt dịch. Do có tính bền vững, rutil thường có trong các mỏ sa khoáng.

Ứng dụng: Rutil là nguồn nguyên liệu để lấy Ti và TiO_2 tinh khiết.

Anatas TiO_2

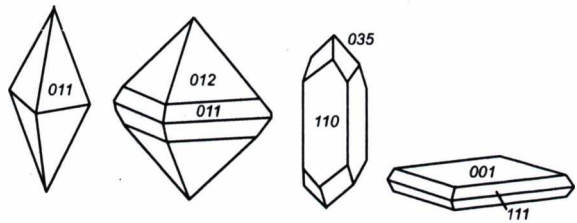
Thành phần hoá học Ti - 60%, O - 40%.

Hệ bốn phương. Ô mạng cấu trúc chứa Ti_4O_8. $a_0 : c_0 = 1 : 2,512$.

Dạng tinh thể: Anatas thường có dạng tinh thể hình thoi, tháp đôi bốn mặt, dạng tấm (Hình 11.8).

Tính chất vật lý: Màu xanh lơ, xanh đen, nâu đen. Độ cứng 5 - 6, tỷ trọng 3,9. Cát khai hoàn toàn theo (001) và (111). Ánh kim cương.

Tính chất quang học: Một trục âm. Ng = 2,55, Np = 2,49, Ng - Np = 0,06.



Hình 11.8. **Dạng tinh thể anatas**

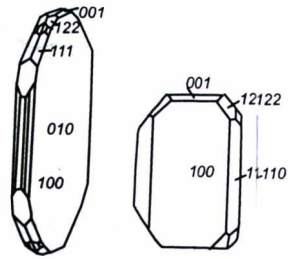
Nguồn gốc: Anatas có nguồn gốc magma, biến chất. Ngoài ra còn có trong các mạch nhiệt dịch, pegmatit.

Brookit TiO_2

So với rutil và anatas, brookit kém phổ biến hơn. Về thành phần, tương tự như rutil và anatas. Ti - 60%, O - 40%.

Hệ thoi. Ô mạng cấu trúc chứa Ti_8O_{16} . $a_0 : b_0 : c_0 = 0,5931 : 1 : 0,5602$.

Dạng tinh thể: Tấm dài. Có vết khía đứng trên mặt tinh thể (Hình 11.9).



Hình 11.9. **Dạng tinh thể brookit**

Tính chất vật lý: Màu vàng nâu, nâu đen. Độ cứng 5 - 6. Tỷ trọng 3,9 - 4,0. Cát khai không hoàn toàn. Ánh kim cương.

Tính chất quang học: Hai trục, dương. Ng = 2,74, Nm = 2,586, Np = 2,583, Ng - Np = 0,158.

Nguồn gốc: Brookit có nguồn gốc magma và biến chất.

Casiterit SnO_2.

Thành phần hoá học: Sn - 78,8%, O - 21,2 %. Trong thành phần casiterit thường chứa các tạp chất Fe_2O_3, Ta_2O_5, Nb_2O_5, TiO_2 ...

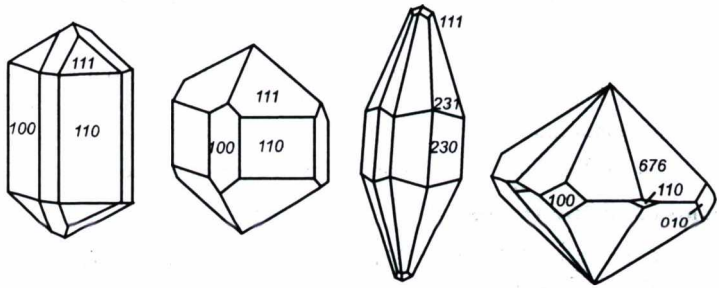
Cấu trúc tinh thể giống rutil.

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng 4/mmm. Ô mạng cấu trúc chứa Sn_2O_4. $a_0 : c_0 = 1: 0,672$.

Dạng tinh thể: Tinh thể dạng lăng trụ, dạng tháp đôi, hạt đẳng thước (Hình 11.10). Song tinh rất đặc trưng (Hình 3.35). Tinh thể thường nhỏ, nhưng đôi khi tới vài cm. Tập hợp toả tia, dạng thận.

Tính chất vật lý: Màu nâu đến đen. Đôi khi có màu đỏ, đỏ đen. Vết vạch nâu sáng. Ánh nửa kim loại hoặc kim cương. Độ cứng 6,5 - 7. Tỷ trọng 6,8 - 7,0. Hệ số phản xạ gần 10%.

Biến thể: Casiterit tạo khối chặt sít có màu nâu giống thớ gỗ gọi là thiếc dạ ng gỗ.



Hình 11.10. **Dạng tinh thể casiterit**

Nguồn gốc: Sự thành tạo casiterit liên quan với quá trình pegmatit. Casiterit gặp cùng với muscovit, topaz, thạch anh. Trong skarn, casiterit cùng với granat chứa thiếc, scheelit... Trong các mạch nhiệt dịch thạch anh - casiterit, tourmalin - casiterit, sulfua - casiterit, casiterit đi cùng với molybdenit, tourmalin, clorit, pyrotin, arsenopyrit, chalcopyrit.

Ứng dụng: Casiterit là quặng thiếc quan trọng. Thiếc được ứng dụng trong việc sản xuất các hợp kim dễ nóng chảy với Cu, Zn, Pb, trong việc mạ thiếc, làm sắt tây, làm chất hàn trong kỹ thuật điện.

Ở Việt Nam mỏ thiếc có ở Sơn Dương - Tuyên Quang, Quỳ Hợp - Nghệ An và ở Lâm Đồng ...

Pyrolusit MnO_2

Thành phần hoá học: Mn - 63,2%, O - 36,8 %. Trong các vi tinh pyrolusit, có chứa các tạp chất Fe_2O_3, SiO_2, H_2O.

Cấu trúc tinh thể của pyrolusit giống cấu trúc của rutil.

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng 4/mmm. Ô mạng cấu trúc chứa Mn_2O_4. $a_0 : c_0 = 1 : 0,651$.

Dạng tinh thể: Pyrolusit thường có dạng tinh thể nhỏ, đặc sít, hoặc dạng ẩn tinh, dạng đất: đôi khi có dạng tập hợp toả tia, dạng kim hoặc dạng trứng cá.

Tính chất vật lý: Màu và vết vạch đen. Ánh kim loại hoặc nửa kim loại. Độ cứng thay đổi từ 2 (đối với pyrolusit dạng đất) đến 5 - 6 (đối với pyrolusit dạng tinh thể). Tỷ trọng 4,7 - 5. Cát khai hoàn toàn theo (110). Hệ số phản xạ 35%.

Hoà tan trong HCl và giải phóng Cl.

Nguồn gốc: Pyrolusit thành tạo trong vỏ phong hoá do sự phá huỷ nhiều khoáng vật và đá khác nhau chứa Mn. Pyrolusit còn có nguồn gốc trầm tích, thường gặp cùng với manganit, psilomelan, vad, rhodochrosit.

Ứng dụng: Pyrolusit là quặng quan trọng của Mn. Trong luyện kim, Mn được dùng như chất tạo hợp kim. Mn làm cho hợp kim có tính cứng, nhớt và dẻo. Trong y học Mn được dùng làm thuốc tím.

Ở Việt Nam, mỏ mangan Tốc Tát (Cao Bằng) đã được khai thác.

Manganit $Mn^{2+}Mn^{4+}O_2(OH)_2$

Thành phần hoá học: MnO - 40,4%, MnO_2 - 49,4%, H_2O - 10,2%. Thường chứa các tạp chất SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO.

Cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi luật xếp cầu sáu phương biến dạng, trong đó các mạch MnO_6 - hình tám mặt kéo dài theo trục c.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Ô mạng cấu trúc chứa $Mn_8O_8(OH)_8$. Nhóm không gian $B2_1/d$, $a_0 = 8,86$, $b_0 = 5,24$, $c_0 = 5,70$ Å, $\beta \approx 90^0$.

Dạng tinh thể: Thường gặp dạng tinh đám. Khối đặc sít, dạng đất.

Tính chất vật lý: Màu đen, vết vạch nâu. Ánh nửa kim loại. Độ cứng 3 - 4. Giòn. Tỷ trọng 4,2 - 4,33. Hệ số phản xạ gần 15%.

Tính chất quang học: Hai trục, dương. Ng = 2,53, Nm = 2,24, Np = 2,24. Tính đa sắc yếu.

Các vạch rơngen chính 3,40 - 2,65 - 2,41.

Hoà tan trong HCl đậm đặc và giải phóng khí Cl.

Nguồn gốc: Manganit có nguồn gốc nhiệt dịch nhiệt độ thấp, trong các mạch với barit, calcit, siderit. Ngoài ra manganit còn có nguồn gốc trầm tích cùng với pyrolusit.

Ứng dụng: Manganit là quặng Mn quan trọng.

Psilomelan $mMnO.MnO_2.nH_2O$

Thành phần hoá học không ổn định. MnO_2 - 60 - 80%, MnO - 8 - 25%, H_2O - 4 - 6%. Psilomelan thường chứa các tạp chất Fe, Al, Si, W ...

Cấu trúc tinh thể được đặc trưng bởi những mạch từ 2 hoặc 3 dải MnO_6 - hình tám mặt. Trong các lỗ hổng phân bố Ba^{2+} và phân tử H_2O, các tạp chất.

Hệ thoi. Dạng tập hợp: psilomelan thường có dạng bở rời, dạng thận, dạng đặc sít, dạng cành cây và dạng olit (trứng cá).

Tính chất vật lý: Màu xám thép đến đen, vết vạch nâu đen, đen. Ánh mờ hoặc nửa kim loại. Vết vỡ không phẳng, độ cứng 4 – 6, giòn. Tỷ trọng 4,4 - 4,7.

Các biến thể: Vad là hỗn hợp bở rời của psilomelan với các hydroxit Mn khác. Độ cứng thường trong khoảng 1 - 2. Màu và vết vạch giống màu vết vạch của psilomelan. Tỷ trọng 2,8 - 4,4. Asbolan chứa tạp chất cobalt. Tungomelan chứa tạp chất wolfram.

Nguồn gốc: Psilomelan có nguồn gốc ngoại sinh. Psilomelan và vad được thành tạo trong quá trình oxi hoá các khoáng vật khác của Mn và bằng con đường trầm tích. Asbolan đặc trưng cho vỏ phong hoá của đá siêu mafic.

Psilomelan và vad rất phổ biến trong mỏ Mangan, cùng với pyrolusit, manganit, rhodochrosit, calcit, dolomit, barit.

Ứng dụng: Psilomelan và vad là quặng để lấy Mn. Asbolan là quặng để thu hồi cobalt, còn tungomelan là quặng để lấy wolfram.

Columbit $(Fe, Mn)Nb_2O_6$ và Tantalit $(Fe, Mn)Ta_2O_6$

Đây là hai khoáng vật của một dãy đồng hình, thành phần Fe và Mn thay đổi, hàm lượng Mn nhiều hơn.

Thành phần hoá học thay đổi: FeO - 1,89 - 16,25%, Mn - 1,2 - 16,25%, Nb_2O_5 - 1,97 - 78,88%, Ta_2O_5 - 5,56 - 83,57%, thường chứa tạp chất $(U,Ce)_2O_3$, $(UO_2 + UO_3)$, đôi khi SnO_2, WO_3 và TiO_2.

Cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi luật xếp cầu sáu phương của ion oxi, trong một lớp của cấu trúc, 1/2 khoang trống tám mặt chứa Mn^{2+} và Fe^{2+}, còn lại chứa Ta^{5+} và Nb^{5+} tạo nên mạch. Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Ô mạng cấu trúc chứa $(Fe, Mn)_4(Nb, Ta)_8O_{24}$. Nhóm không gian Pbcn, $a_0 = 5,08$, $b_0 = 14,24$, $c_0 = 5,73$ Å, $a_0 : b_0 : c_0 = 0,3569 : 1 : 0,4024$.

Dạng tinh thể: Tinh thể ngắn. Từ dạng tấm dầy đến dạng tấm mỏng.

Tính chất vật lý: Màu đen, đen nâu. Vết vạch đỏ nâu, đen. Ánh kim. Cát khai trung bình. Vết vỡ không phẳng. Giòn. Độ cứng 6. Tỷ trọng 5,15 - 8,20.

Tính chất quang học: Hai trục (columbit âm, còn tantalit dương). N dao động từ 2,30 đến 2,45. Lưỡng chiết suất 1,17. Hàm lượng Ta_2O_5 tăng, chiết suất giảm, còn lưỡng chiết suất tăng. Hệ số phản xạ khoảng 16%.

Nguồn gốc: Columbit và tantalit có nguồn gốc pegmatit. Thường có trong pegmatit kim loại hiếm, granit hoá. Chúng có mặt trong tổ hợp với albit dạng đường, microclin, lepidolit, thạch anh, muscovit, spodumen, tourmalin đen và tourmalin đa sắc, beryl, casiterit, phosphat Mn, Fe.

Ứng dụng: Columbit và tantalit là quặng quan trọng của Nb, Ta.

3.3. Hydroxit có cấu trúc dải và lớp

Brucit $Mg(OH)_2$

Thành phần hoá học: MgO - 69%, H_2O - 31%. Brucit thường chứa các tạp chất đồng hình Fe^{2+}, Mn^{2+}.

Cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi các lớp xếp cầu chặt sít của ion $(OH)^-$, trong đó Mg^{2+} chiếm 1/2 khoang trống tám mặt. Giữa lớp có mối liên kết hydro yếu.

Hệ ba phương. Dạng đối xứng $\bar{3}$m. Ô mạng cấu trúc chứa $Mg(OH)_2$. Nhóm không gian C$\bar{3}$m. a_0= 3,125, c_0 = 4,75 Å, $a_0 : c_0 = 1 : 1,520$.

Dạng tinh thể: Brucit thường có dạng vảy nhỏ, dạng tấm, hiếm khi tạo nên dạng sợi. Brucit đôi khi tạo giả hình theo periclas MgO.

Tính chất vật lý: Màu trắng hoặc xám xanh. Vết vạch trắng. Ánh thuỷ tinh, mờ, xà cừ. Cát khai rất hoàn toàn theo (0001). Giòn. Độ cứng 2,5. Tỷ trọng 2,3 - 2,4.

Tính chất quang học: Một trục, dương. Ng = 1,580, Np = 1,559.

Các vạch rơngen chính: 2,361 - 1,793 - 1,189.

Hoà tan trong axít. Phân biệt brucit với talc, pyrophilit, gibsit bằng tính chất quang học.

Nguồn gốc: Brucit được thành tạo do sự biến đổi của đá siêu mafic, trong quá trình serpentin hoá hoặc liên quan với quá trình biến chất tiếp xúc trao đổi, có trong đá hoa dolomit hoặc do hydrat hoá periclas.

Ứng dụng: Brucit là nguyên liệu quan trọng để thu hồi Mg kim loại và sản xuất vật liệu chịu lửa cho luyện kim.

Hydragilit (Gibsit) $Al(OH)_3$

Thành phần hoá học: Al_2O_3 - 65,4%, H_2O - 34,6%. Có các tạp chất thay thế đồng hình Fe_2O_3 tới 2%, Ga_2O_3 - 0,006%.

Cấu trúc tinh thể của gibsit tương tự cấu trúc của brucit, trong đó Al chiếm 2/3 khoang tám mặt. Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Ô mạng cấu trúc chứa $Al_8(OH)_{24}$. Nhóm không gian $P2_1$. a_0 = 8,624, b_0 = 5,06, c_0 = 9,70 Å, β = 94°34'. a_0: b_0:c_0 = 1,7043:1:1,9168.

Dạng tinh thể: Tinh thể nhỏ, tấm. Thường là dạng khối đặc sít, dạng đất.

Tính chất vật lý: Màu trắng, trắng xám. Cát khai hoàn toàn theo (001). Ánh xà cừ trên mặt cát khai. Độ cứng 2,5 - 3,5. Tỷ trọng 2,35 - 2,43. Khác diaspo về độ cứng.

Tính chất quang học: Hai trục, dương. Ng = 1,587, Nm = Np = 1,566, Ng- Np = 0,021.

Vạch rơngen chính: 4,82 - 2,378 - 1,458.

Hoà tan chậm trong H_2SO_4 đậm đặc. Hoà tan dễ dàng trong kiềm nóng.

Nguồn gốc: Gibsit có nguồn gốc ngoại sinh, được thành tạo do phong hoá alumosilicat, có trong thành phần bauxit.

Boehmit AlO(OH)

Thành phần hoá học: Al_2O_3 - 84,97%, H_2O - 15,03%, có chứa tạp chất Ga_2O_3.

Cấu trúc tinh thể được đặc trưng bởi luật xếp cầu lập phương chặt sít, trong các hình tám mặt $AlO_3(OH)_3$ liên kết với nhau từng đôi một qua cạnh tạo nên các tập.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Ô mạng cấu trúc chứa $Al_4O_4(OH)_4$. Nhóm không gian Amam, a_0 = 3,78, b_0 = 11,8, c_0 = 2,85 Å, a_0: b_0: c_0 = 0,320 : 1 : 0,242.

Dạng tinh thể: Boehmit có dạng ẩn tinh, dạng vảy nhỏ, tập hợp dạng hạt mịn.

Tính chất vật lý: Màu trắng, vàng nhạt, không màu. Ánh thuỷ tinh, xà cừ. Nửa trong suốt. Cát khai hoàn toàn (010). Vết vỡ không phẳng, vỏ sò. Độ cứng 3,5 - 4,0. Tỷ trọng 3,0 - 3,1. N = 1,640 - 1,645.

Các vạch rơngen chính: 2,344 - 1,849 - 1,306.

Nguồn gốc: Boehmit có nguồn gốc ngoại sinh, được thành tạo do phong hoá alumosilicat, có trong thành phần bauxit (quặng nhôm).

Diaspo AlOOH

Thành phần hoá học: Al_2O_3 - 85%, H_2O - 15%, có chứa các tạp chất Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3, SiO_2 và Ga_2O_3.

Cấu trúc tinh thể được đặc trưng bởi luật xếp cầu sáu phương chặt sít của ion oxi và hydroxin, trong đó Al^{3+} chiếm 1/2 khoang tám mặt biến dạng. Các dải của hai mạch $Al(O,OH)_6$, các hình tám mặt tạo nên các lớp.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Ô mạng cấu trúc chứa $H_4Al_4O_8$. Nhóm không gian Pbnm. a_0 = 4,40, b_0 = 9,39, c_0 = 2,84 Å, a_0: b_0: c_0 = 0,468 : 1 : 0,302.

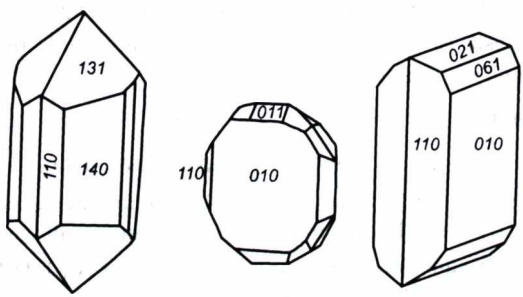
Dạng tinh thể: Tinh thể dạng tấm, vảy. Tập hợp hạt, tấm nhỏ. Đôi khi thành tinh thể lớn trong hốc khoáng (Hình 11.11).

Tính chất vật lý: Màu vàng - nâu, trắng, tím nhạt. Ánh thuỷ tinh. Theo mặt cát khai có ánh xà cừ. Cát khai hoàn toàn (010), kém hoàn toàn theo (110). Độ cứng 6 - 7. Rất giòn. Tỷ trọng 3,3 - 3,5.

Tính chất quang học: Hai trục, dương. Ng = 1,750, Nm = 1,722, Np = 1,702, $2V = 84^0$.

Nguồn gốc: Phần lớn diaspo có nguồn gốc ngoại sinh, trong mỏ bauxit. Ngoài ra diaspo còn được thành tạo trong quá trình biến chất tiếp xúc, cùng với corindon.

Ở Việt Nam, quặng nhôm có ở nhiều nơi: Cao Bằng, Lạng Sơn, Hải Dương, Lâm Đồng, Đắc Nông ...



Hình 11.11. **Dạng tinh thể diaspo**

Goetit FeOOH ($HFeO_2$)

Thành phần hoá học: Fe_2O_3 - 89,86%, H_2O - 10,14% (có thể 12 - 14%). Nếu trong thành phần chứa nhiều nước và có công thức $HFeO_2.nH_2O$ thì gọi là limonit.

Cấu trúc tinh thể của goetit giống cấu trúc tinh thể của diaspo.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Ô mạng cấu trúc chứa $H_4Fe_4O_8$. Nhóm không gian Pbnm. $a_0 = 4,64$, $b_0 = 10,0$, $c_0 = 3,03$ Å, $a_0 : b_0 : c_0 = 0,464 : 1 : 0,303$.

Dạng tinh thể: Tinh thể tấm nhỏ hình kim. Tập hợp đặc sít. Toả tia dạng đất.

Tính chất vật lý: Màu nâu sẫm đến nâu vàng. Vết vạch vàng nâu với sắc khác nhau. Ánh của tinh thể là ánh kim cương, còn đối với tập hợp dạng sợi có ánh mờ. Độ cứng của goetit 4,5 - 5,5. Độ cứng của limonit 1 - 4. Tỷ trọng của goetit 4,0 - 4,4, limonit: 3,3 - 4,0.

Tính chất quang học: Hai trục, âm. Ng = 2,53 - 2,40, Nm = 2,35 - 3,39, Np = 2,21 - 2,26, Ng - Np = 0,014.

Vạch rơngen chính: 4,18 - 2,69 - 2,45. Hoà tan chậm trong HCl.

Ở nhiệt độ 180 - 300°C giải phóng nước, tạo thành hematit.

Nguồn gốc: Goetit có nguồn gốc trầm tích, thường gặp trong vỏ phong hoá, là sản phẩm phân huỷ của pyrit, siderit, magnetit, silicat chứa Fe. Goetit có trong thành phần của limonit (quặng sắt nâu).

Lepidocrocit FeO(OH)

Thành phần hoá học Fe_2O_3 - 89,86%, H_2O - 10,14%. Đôi khi chứa Mn.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Ô mạng cấu trúc chứa $Fe_4O_4(OH)_4$. Nhóm không gian Amam. a_0 = 3,87, b_0 = 12,51, c_0 = 3,06 Å, $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,309 : 1 : 0,245.

Dạng tinh thể: Thường khó phân biệt với goetit. Lepidocrocit có dạng tập hợp vảy, khối đặc sít, dạng đất.

Tính chất vật lý: Màu nâu sẫm đến nâu vàng, màu đỏ. Vết vạch màu da cam. Cát khai rất hoàn toàn theo (010). Độ cứng 4 - 5. Tỷ trọng 4,09 - 4,10.

Tính chất quang học: Hai trục, âm. Ng = 2,51, Nm = 2,02, Np = 1,94, 2V = 83° . Đa sắc mạnh. Hệ số phản xạ 17%.

Vạch rơngen chính: 3,292 - 2,471 - 1,937. Hoà tan trong HCl. Ở nhiệt độ cao sẽ có màu đen và mang tính chất từ.

Ở nhiệt độ 160 - 180°C lepidocrocit mất nước chuyển thành magemit-γ- Fe_2O_3 . Ở 460 - 600°C, γ - Fe_2O_3 chuyển thành α - Fe_2O_3 (một biến thể của hematit).

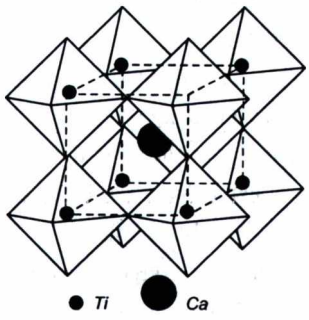
Nguồn gốc: Có nguồn gốc gần giống goetit, có trong thành phần limonit.

3.4. Oxit có cấu trúc khung

Perovskit $CaTiO_3$.

Thành phần hoá học: TiO_2 - 58,9%, CaO - 41,1 %. Perovskit chứa tạp chất Nb, Th, Fe, Ta, TR. Cấu trúc khung, được tạo nên từ các hình tám mặt TiO_6, với đỉnh chung. Ti^{4+} phân bố tại các nút của ô mạng cơ sở lập phương, tâm của ô mạng là ion Ca^{2+} với số phối trí 12 (Hình 11.14).

Hệ lập phương. Ô mạng cấu trúc chứa $Ca_8Ti_8O_{24}$. a_o = 7,645 Å. Perovskit thường có dạng tinh thể lập phương, ít khi có dạng khối đặc sít.



Hình 11.14. **Cấu trúc tinh thể perovskit**

Perovskit hệ thoi (giả lập phương). Dạng đối xứng mmm. Nhóm không gian Pmma. a_o = 4,931, b_o = 6,914, c_o =4,81 Å.

Màu đen, nâu - đỏ, da cam - vàng. Vết vạch xám. Ánh kim cương, nửa kim loại, đôi khi ánh mờ. Cát khai hoàn toàn (100). Vết vỡ không phẳng. Giòn. Độ cứng 5,5 - 6. Tỷ trọng gần 4. N = 2,3 - 2,38.

Vạch rơngen chính: 2,7 - 1,91 - 1,552. Chỉ hoà tan trong axit H_2SO_4 nóng.

Các biến thể: Dysanalyt chứa tới 26% Nb_2O_5. Cnopit chứa tới 8% TR_2O_3. Perovskit gần với loparit về thành phần: (Ca, Na, Ce). (Ti, $Nb)_2O_6$, thường có dạng song tinh ghép theo luật fluorit.

Nguồn gốc: Perovskit có nguồn gốc magma. Perovskit là khoáng vật quí hiếm trong đá siêu mafic và đá kiềm, là khoáng vật đặc trưng của carbonatit và pegmatit kiềm. Perovskit nguồn gốc biến chất tiếp xúc trao đổi, có mặt cùng với granat, pyroxen, vesuvian, clorit, sphen ...

Ứng dụng. Nếu perovskit tạo mỏ lớn thì là nguyên liệu quí của Ti, Nb, Ta, TR, Th.

Pyrochlor $NaCaNb_2O_6$ (OH, F) và Microlit $NaCaTa_2O_6$ (OH, F)

Đây là hai khoáng vật đầu và cuối của dãy thay thế đồng hình liên tục. Thành phần của chúng rất không ổn định. Ngoài các nguyên tố có mặt trong công thức, chúng còn chứa tới 13% TiO_2, 11% UO_2, 15% UO_3, các nguyên tố đất hiếm tới 13%. Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc của fluorit, trong đó một phần hình lập phương nhỏ chứa các ion Na, Ca, phần khác được thay thế bằng các hình tám mặt với Nb, Ta, tạo nên dạng khung.

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3m. Ô mạng cấu trúc chứa $N_8Ca_8Nb_{16}O_{48}(OH,F)_8$. Nhóm không gian Fd3m. a_0 = 10,35 Å. Các tinh thể có dạng hình tám mặt, dạng hạt.

Màu của pyrochlor từ nâu đỏ đến đen, microlit từ vàng nhạt đến nâu. Ánh thuỷ tinh đến kim cương. Độ cứng 5 -5,5. Tỷ trọng 4,2 - 4,6. Microlit có dạng tinh thể hình tám mặt, kích thước nhỏ (đó là nguyên nhân đặt tên cho khoáng vật). Microlit hiếm gặp hơn pyrochlor. Pyrochlor hoà tan trong axit H_2SO_4 và HF đậm đặc. Vạch rơngen chính: 1,830 – 1,558 – 0,874.

Nguồn gốc: Pyrochlor gặp trong pegmatit kiềm, trong carbonatit, cùng với microlin, zircon, ilmenit, aegirin, titanit, magnetit và các khoáng vật khác. Microlit thường có trong pegmatit - granit cùng với albit, spodumen, rubelit, lepidolit.

Ứng dụng: Trong trường hợp pyrochlor và microlit tạo nên mạch, ổ với hàm lượng lớn thì có giá trị thực tế như quặng quan trọng của Nb, Ta và U.

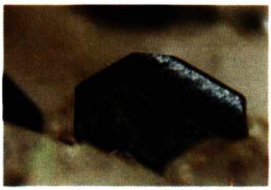
Hình thái khoáng vật lớp oxit và hydroxit

Cuprit

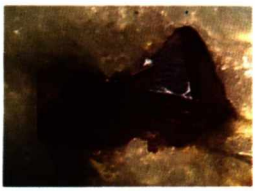
Uraninit

Corindon

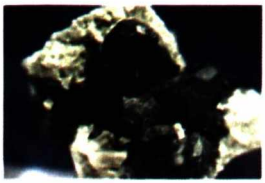
Hematit



Ilmenit



Spinel



Cromit

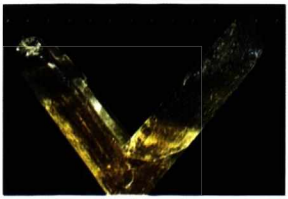
Magnetit

Rutil

Casiterit

Columbit

Tantalit



Diaspo

Geothit

Thạch anh

Chương 12

SILICAT VÀ ALUMOSILICAT

1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG

1.1. Thành phần hoá học

Silicat và alumosilicat là lớp khoáng vật phổ biến nhất. Chúng là những hợp chất của các gốc anion chứa oxi với các cation. Các nguyên tố chính trong thành phần silicat:

Na, K, Li, Ca, Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Be, Al, Fe^{3+}, B.

Một số nguyên tố khác: Ti, Zn, Cs, Rb, Sr, Zr, Cu, Y, TR ... Trong thành phần gốc anion, ngoài Si, Al, còn có Ti, Zr, Be, B, Fe^{3+}. Các anion phụ $(OH)^-$, F^-, Cl^-, O^{2-}, S^{2-}, $[BO_3]^{3-}$, $[CO_3]^{2-}$, $[SO_4]^{2-}$ giữ vai trò quan trọng.

Trong thành phần một số silicat quan trọng có nước kết tinh, nước zeolit, nước giữa các lớp và nước hấp phụ. Silicat có thành phần phức tạp. Tính thay thế đồng hình cao: thay thế cùng hoá trị và khác hoá trị trong phần cation và cả trong gốc anion.

Cặp nguyên tố thay thế đồng hình cùng hoá trị như: Mg^{2+} - Fe^{2+} trong olivin, Al^{3+} - Fe^{3+} trong granat, Ca^{2+} - Mn^{2+} trong wolastonit.

Thay thế đồng hình không cùng hoá trị của cation thường kéo theo sự thay thế trong gốc anion.

Trong plagioclas $Na^{1+} \leftarrow Ca^{2+}$ (phần cation)

$Si^{4+} \leftarrow Al^{3+}$ (trong gốc anion)

Các anion phụ $(OH)^-$ - F^- thay thế nhau trong topaz, mica ...

Trong silicat và các hợp chất tương tự, mối liên kết cộng hoá trị rất đặc trưng trong gốc anion $[SiO_4]^{4-}$ và bền vững hơn mối liên kết ion giữa gốc anion và cation. Trong khoáng vật chứa nhóm $(OH)^-$ và H_2O có cả mối liên kết hydro.

1.2. Cấu trúc tinh thể

Mỗi Si^{4+} bao giờ cũng nằm giữa 4 oxi, phân bố ở các đỉnh của tứ diện. Mối liên kết Si - O mạnh hơn nhiều so với mối liên kết giữa kim loại với gốc anion trong silicat. Kích thước các tứ diện SiO_4 cố định. Khoảng cách Si - O là 1,6 A^0. Do đó, $[SiO_4]^{4-}$ là đơn vị cấu trúc cơ sở của tất cả các silicat.

Trong cấu trúc tinh thể của silicat, các nhóm $[SiO_4]^{4-}$ có thể thành những đơn vị riêng lẻ, có thể ghép với nhau theo nhiều cách tạo nên những gốc anion phức tạp. Các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ chỉ có thể liên kết với nhau qua đỉnh mà không theo các cạnh hoặc các mặt (do khoảng cách cố định giữa Si - O, Si - Si).

Trường hợp đầy đủ nhất là tất cả các đỉnh của tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ đều chung cho bốn tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ ở xung quanh. Đó là trường hợp của thạch anh -SiO_2 (SiO_2 ==> Si_4O_8). Do đó, tỷ số O: Si trong anion phức tạp có thể thay đổi trong giới hạn 4:1 tới 2:1 (Hình 12.1i). Tùy theo sự liên kết của các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ mà có các dạng anion phức tạp khác nhau.

1.2.1. Silicat với cấu trúc đảo

Trong cấu trúc tinh thể, các tứ diện hoặc nhóm tứ diện đứng riêng lẻ:

Tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ đứng riêng lẻ (Hình 12.1a). Trong đó, mỗi nguyên tử oxi có một điện tích tự do. Các tứ diện không liên kết trực tiếp với nhau mà chúng liên kết với nhau nhờ các cation.

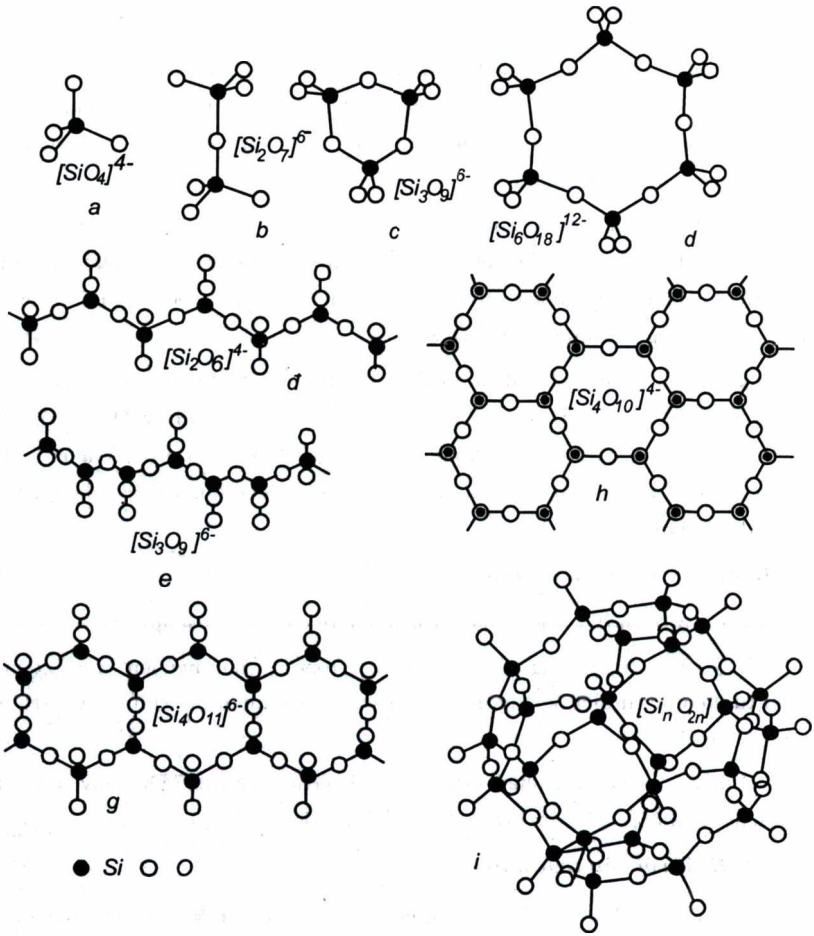
Hai tứ diện liên kết với nhau đứng riêng lẻ (Hình 12.1b). Một nguyên tử oxi chung cho hai tứ diện, còn các oxi khác liên kết với cation.

1.2.2. Silicát với cấu trúc đảo vòng

Các vòng riêng lẻ được tạo nên từ ba, bốn, sáu tứ diện để tạo nên các gốc anion $[Si_3O_9]^{6-}$, $[Si_4O_{12}]^{8-}$, $[Si_6O_{18}]^{12-}$ (Hình 12.1 c,d).

1.2.3. Silicat với cấu trúc mạch

Các tứ diện liên kết với nhau qua hai đỉnh và tạo nên các mạch $[Si_2O_6]^{4-}$, $[Si_3O_9]^{6}$,... với chu kỳ lặp lại khác nhau (Hình 12.1đ, e) và những mạch kép được tạo nên từ hai mạch đơn để có gốc anion $[Si_4O_{11}]^{6-}$ (Hình 12.1g). Trong một số khoáng vật, Si^{4+} được thay thế bằng Al^{3+} để tạo nên alumosilicat với gốc anion $[AlSi_3O_{11}]^{7-}$.



Hình 12.1. **Kiểu liên kết các tứ diện SiO_4 trong silicat**

a- Tứ diện; b- Hai tứ diện; c- Ba tứ diện; d- Vòng sáu tứ diện

đ- Hai tứ diện liên kết với nhau qua một đỉnh và kéo dài theo một hướng

e- Các tứ diện tạo nên mạch; g- Mạch kép; h- Lớp tứ diện; i - Khung tứ diện

1.2.4. Silicat và alumosilicat với cấu trúc lớp

Loại silicat này được tạo nên từ các lớp của các anion $[Si_4O_{10}]^{4-}$ và $[AlSi_3O_{10}]^{5-}$, trong đó các tứ diện liên kết với nhau qua ba đỉnh chung (Hình 12.1h).

1.2.5. Alumosilicat với cấu trúc khung

Loại silicat này được tạo nên do sự liên kết của các tứ diện $[AlO_4]^{5-}$ và $[SiO_4]^{4-}$ qua bốn đỉnh, nghĩa là tất cả các nguyên tử oxi là chung (Hình 12.1i). Trong alumosilicat với cấu trúc khung, tổng ion Al^{3+} và Si^{4+} luôn ít hơn số ion oxi 2 lần, còn số tứ diện $[AlO_4]^{5-}$ không lớn hơn một nửa lượng tứ diện $[SiO_4]^{4-}$.

Công thức tổng quát gốc anion của alumosilicat là $[Al_pSi_{n-p}O_{2n}]^{p-}$. Trong trường hợp p = O, sẽ có công thức: $[Si_nO_{2n}]$, tương ứng với công thức của thạch anh. Nếu p > O, trong gốc anion xuất hiện điện tích âm, mà sẽ được trung hoà bởi Na^+, K^+, Ca^{2+}, và những nhóm cation khác; chúng chiếm các lỗ hổng lớn trong cấu trúc khung.

1.3. Hình thái

Cấu trúc bên trong và thành phần hoá học của silicat liên quan tới hình dạng và tính chất vật lý của chúng. Đối với silicat mà cấu trúc của chúng được đặc trưng bởi các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ đứng riêng lẻ thì thường có dạng đẳng thước (granat). Cấu trúc vòng sáu tứ diện với gốc anion $[Si_6O_{18}]^{12-}$ đặc trưng cho beryl có dạng tinh thể lăng trụ sáu phương. Silicat có cấu trúc mạch, dải thường có dạng tinh thể kéo dài (pyroxen, epidot, wolastonit,...).

1.4. Tính chất vật lý

Trong Silicat lớp (mica, talc, clorit), mối liên kết giữa các nguyên tử trong giới hạn của lớp tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ rất bền vững, còn giữa các lớp mối liên kết rất yếu. Do đó việc tách, phá huỷ các khoáng vật này rất dễ theo lớp. Những khoáng vật này có cát khai hoàn toàn. Silicat lớp được phân biệt bởi độ cứng rất thấp. Độ cứng của silicat lớp giảm dần từ alumosilicat với mối liên kết ion (mica) tới silicat với mối liên kết phân tử và mối liên kết hydro (clorit, talc, kaolinit).

Về cơ bản, màu của silicat được đặc trưng bởi nguyên tố gây màu. Các ion Fe, Mn đóng vai trò quan trọng, sau đó đến Cr, Ni và Cu. Màu của một số silicat liên quan với bao thể của khoáng vật sẫm màu. Tỷ trọng của khoáng vật phụ thuộc vào độ chặt sít của sự xếp cầu (silicat đảo nặng hơn silicat khung), đồng thời còn phụ thuộc vào trọng lượng nguyên tử của cation và lượng nước trong khoáng vật.

1.5. Nguồn gốc

Đa số khoáng vật silicat và alumosilicat có nguồn gốc nội sinh. Nguồn gốc magma (olivin, pyroxen, feldspar) ; nguồn gốc pegmatit - một số khoáng vật đặc trưng cho pegmatit (mica, tourmalin, beryl...) ; đặc trưng cho skarn (granat, wolastonit...) ; đặc trưng cho greisen và các mạch nhiệt dịch (mica, topaz, feldspar). Silicat rất phổ biến

trong đá biến chất - đá phiến, gneis (granat, disten, clorit ...). Silicat có nguồn gốc ngoại sinh thường là những sản phẩm phong hoá hoặc sản phẩm biến đổi khoáng vật nguyên sinh (nội sinh) (kaolinit, limonit, goetit, glauconit, crysocola) và tạo nên tầng dầy trầm tích.

Silicat là những khoáng sản phi kim quan trọng (vật liệu gạch chịu lửa, xây dựng, chất cách điện, cách nhiệt). Silicat cũng là những quặng để lấy beryli, lithi, cesi, zirconi, nickel, kẽm, đất hiếm...

Ngoài ra, silicat còn là đá quí (emerald, aquamarin, topaz, nephrit, rhodonit...).

Tổng số các dạng khoáng vật silicat gần 800. Silicat chiếm 75% trọng lượng của vỏ Trái Đất. Điều đó giải thích rằng, silicat và alumosilicat là những khoáng vật tạo đá quan trọng nhất. Các khoáng vật feldspar, thạch anh, mica, hornblend, pyroxen, olivin... là thành phần chủ yếu của đá. Feldspar là nhóm khoáng vật silicat phổ biến nhất trong tự nhiên.

2. PHÂN LOẠI

SILICAT CÓ CẤU TRÚC ĐẢO VỚI GỐC ANION $[SiO_4]^{4-}$ RIÊNG LẺ (SILICAT ĐẢO)

Loại đơn giản

Nhóm phenacit		
Phenacit	$Be_2[SiO_4]$	Hệ ba phương
Willemit	$Zn_2[SiO_4]$	-
Nhóm olivin		
Forsterit	$Mg_2[SiO_4]$	Hệ thoi
Fayalit	$Fe_2[SiO_4]$	-
Nhóm zircon		
Zircon	$Zr[SiO_4]$	Hệ bốn phương
Thorit	$Th[SiO_4]$	-

Loại phức tạp

Nhóm granat		
Grosular	$Ca_3Al_2[SiO_4]_3$	Hệ lập phương
Andradit	$Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$	-
Uwarovit	$Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$	-
Almandin	$Fe_3Al_2[SiO_4]_3$	-
Spesartin	$Mn_3Al_2[SiO_4]_3$	-
Pyrop	$Mg_3Al_2[SiO_4]_3$	-

Loại có anion phụ

Nhóm sphen (titanit)		
Sphen	$CaTi[SiO_4]O$	Hệ một nghiêng
Malayait	$CaSn[SiO_4]O$	-
Nhóm topaz		
Topaz	$Al_2[SiO_4](F,OH)_2$	Hệ thoi
Nhóm disten-andalusit		
Disten	$Al_2[SiO_4]O$	Hệ ba nghiêng
Andalusit	$Al_2[SiO_4]O$	Hệ thoi
Sillimanit	$Al[AlSiO_5]$	-
Staurolit	$FeAl_4[SiO_4]_2O_2(OH)_2$	-
Nhóm chondrodit		
Chondrodit	$Mg_5[SiO_4]_2F_2$	Hệ một nghiêng
Gumit	$Mg_7[SiO_4]_3F_2$	Hệ thoi

SILICAT ĐẢO KÉP VỚI GỐC ANION $[Si_2O_7]^{6-}$

Loại có anion phụ

Nhóm bertrandit		
Bertrandit	$Be_4[Si_2O_7](OH)_2$	Hệ thoi
Nhóm ilvait		
Ilvait	$CaFe^{2+}Fe^{3+}[Si_2O_7]O(OH)$	-
Nhóm lamprophylit		
Lamprophylit	$SrNa_3Ti_3[Si_2O_7]_2O_2F$	Hệ một nghiêng
Rinkolit	$Na_2Ca_4CeTi[Si_2O_7]_2OF_3$	-

Loại chứa nước

Nhóm calamin		
Calamin	$Zn_4[Si_2O_7](OH)_2.H_2O$	Hệ thoi

SILICAT ĐẢO - ĐẢO KÉP HỖN HỢP VỚI GỐC ANION $[SiO_4]^{4-}$ VÀ $[Si_2O_7]^{6-}$

Loại có anion phụ

Nhóm vesuvian		
Vesuvian	$Ca_{10}(Mg,Fe)_2Al_4[SiO_4]_5[Si_2O_7]_2(OH)_4$	Hệ bốn phương
Nhóm epidot		
Epidot	$Ca_2(Fe,Al)Al_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$	Hệ một nghiêng
Zoisit	$Ca_2Al_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$	Hệ thoi
Orthit	$Ca(Ca,Ce)(Al,Fe)Al_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$	Hệ một nghiêng
Piemontit	$Ca_2Mn_2Al[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$	-

SILICAT CÓ CẤU TRÚC VÒNG VỚI CÁC VÒNG TỨ DIỆN $[Si_6O_{18}]^{12-}$ RIÊNG LẺ

Nhóm beryl

Beryl	$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$	Hệ sáu phương
Cordierit	$(Mg,Fe)_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$	Hệ thoi
Indialit	$(Mg,Fe)_2Al_3[(Si,Al)_6O_{18}]$	Hệ sáu phương

Loại chứa anion phụ

Nhóm tourmalin

Schorl	$(Na,Ca)Fe_3(Al,Fe)_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH,F)_4$	Hệ ba phương
Dravit	$NaMg_3(Al,Fe)_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH,F)_4$	Hệ ba phương
Elbait	$Na(Li,Al)_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH,F)_4$	Hệ ba phương

Loại chứa nước

Nhóm dioptas

Dioptas	$Cu_6[Si_6O_{18}].6H_2O$	Hệ ba phương

Nhóm eudialyt

Eudialyt	$(Na,Ca)_9(Zr,Ti,Mn)[Si_3O_9]\ [Si_9O_{24}](OH)_3$	Hệ ba phương

SILICAT CÓ CẤU TRÚC MẠCH VỚI GỐC ANION $[Si_2O_6]^{4-}$ PYROXEN

Loại đơn giản (Orthopyroxen)

Nhóm enstatit - ferosilit

Enstatit	$Mg_2[Si_2O_6]$	Hệ thoi
Hypersthen	$(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$	-
Ferosilit	$Fe_2[Si_2O_6]$	-

Loại phức tạp (Clinopyroxen)

Nhóm diopsit - hedenbergit

Diopsit	$CaMg[Si_2O_6]$	Hệ một nghiêng
Hedenbergit	$CaFe[Si_2O_6]$	-
Iogansenit	$CaMn[Si_2O_6]$	-
Augit	$(Ca,Na)(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al)[(Si,Al)_2O_6]$	-

Nhóm aegirin

Aegirin	$NaFe^{3+}[Si_2O_6]$	Hệ một nghiêng
Jadeit	$NaAl[Si_2O_6]$	-
Spodumen	$LiAl[Si_2O_6]$	-

SILICAT CÓ CẤU TRÚC MẠCH VỚI GỐC ANION $[Si_3O_9]^{6-}$, $[Si_5O_{15}]^{10-}$ (Dạng pyroxen)

Nhóm wolastonit

Wolastonit	$Ca_3[Si_3O_9]$	Hệ ba nghiêng

Nhóm rhodonit

Rhodonit	$CaMn_4[Si_5O_{15}]$	

SILICAT CÓ CẤU TRÚC MẠCH KÉP VỚI GỐC ANION $[Si_4O_{11}]^{6-}$ - AMPHIBOL

Loại có anion phụ

Nhóm anthophylit		
Anthophylit	$Mg_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$	Hệ thoi
Gedrit	$(Mg,Fe,Al)_7[(Si,Al)_4O_{11}]_2(OH,F)_2$	-
Nhóm actinolit		
Tremolit	$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$	Hệ một nghiêng
Actinolit	$Ca_2Fe_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$	-
Nhóm hornblend		
Hornblend	$(Ca,Na)(Mg,Fe)_4(Al,Fe)[(Si,Al)_4O_{11}]_2(OH)_2$	Hệ một nghiêng
Ferogastingit	$NaCa_2Fe_4^{2+}(Al,Fe^{3+})[AlSi_3O_{11}]_2(OH,F)_2$	-
Nhóm amphibol kiềm		
Arfvedsonit	$Na(Ca,Na)(Fe^{2+},Mg,Fe^{3+},Al)[(Si,Al)_4O_{11}]_2(OH,F)_2$	Hệ một nghiêng
Glocophan	$Na_2Mg_3Al_2[Si_4O_{11}]_2(OH,F)_2$	-
Riebeckit	$Na_2Fe_3^{2+}Fe_2^{3+}[Si_4O_{11}]_2(OH,F)_2$	-

SILICAT CÓ CẤU TRÚC MẠCH PHỨC TẠP VỚI GỐC ANION $[Si_4O_{12}]^{8-}$

Nhóm astrophylit		
Astrophylit	$K_3(Fe,Mn)_7Ti_2[Si_4O_{12}]O_2(OH)_5$	Hệ ba nghiêng
Nhóm aenigmatit		
Aenigmatit	$Na_2Fe_5Ti[Si_6O_{18}]O_3$	-

SILICAT VÀ ALUMOSILICAT CÓ CẤU TRÚC LỚP VỚI GỐC ANION $[Si_4O_{10}]^{4-}$

SILICAT CÓ CẤU TRÚC HAI LỚP

Nhóm serpentin		
Serpentin	$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$	Hệ một nghiêng
Nhóm kaolinit		
Kaolinit	$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	-
Dickit	$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	-
Nacrit	$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	-
Haloysit	$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8.4H_2O$	-

SILICAT VÀ ALUMOSILICAT CÓ CẤU TRÚC BA LỚP

Loại có anion phụ

Nhóm talc-pyrophylit		
Talc	$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	Hệ một nghiêng
Pyrophylit	$Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$	-

Nhóm mica		
Muscovit	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$	Hệ một nghiêng
Phlogopit	$KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$	-
Biotit	$K(Fe,Mg)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$	-
Lepidolit	$Kli_{1,5}Al_{1,5}[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$	-
Nhóm margarit		
Margarit	$CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$	-

Loại chứa nước

Nhóm hydromica		
Vermiculit	$(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+})_3[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2.4H_2O$	Hệ một nghiêng
Glauconit	$K,H_3O)(Fe^{3+},Al,Fe^{2+},Mg)_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2.nH_2O$	-
Hydromuscovit	$(K,H_3O)[AlSi_3O_{10}](OH)_2.nH_2O$	-
Stilpnomelan	$KFe_4Al[Si_4O_{10}](OH)_4.H_2O$	-
Nhóm montmorilonit		
Montmorilonit	$(Al,Mg)_2[Si_4O_{10}](OH)_2.4H_2O$	Hệ một nghiêng
Beidelit	$Al_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2.4H_2O$	-
Nontronit	$(Fe,Al)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2.4H_2O$	-
Crysocola	$Cu_4[Si_4O_{10}](OH)_2.4H_2O$	Chất vô định hình
Nhóm palygorskit		
Palygorskit	$Mg_2Al_2[Si_8O_{20}](OH)_2.8H_2O$	Hệ một nghiêng
Sepiolit	$Mg_8[Si_{12}O_{30}](OH)_4.12H_2O$	-
Charoit	$K_2NaCa_5[Si_{12}O_{30}](OH,F).3H_2O$	-

SILICAT VÀ ALUMOSILICAT CÓ CẤU TRÚC NHIỀU LỚP

Nhóm clorit		
Penin	$(Mg,Al)_6[Al_{0,5}Si_{3,5}O_{10}](OH)_8$	Hệ một nghiêng
Clinoclor	$(Mg,Al)_6[AlSi_3O_{10}](OH)_8$	-
Prochlorit	$(Mg,Fe,Al)_6[Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}](OH)_8$	-
Chamosit	$(Fe^{2+},Mg,Fe^{3+})_6[AlSi_3O_{10}](OH)_8$	-
Thuringit	$(Fe^{2+},Mg,Fe^{3+},Al)_6[Al_2Si_2O_{10}](OH,O)_8$	-

SILICAT VÀ ALUMOSILICAT CÓ CẤU TRÚC KHUNG

Loại đơn giản

Nhóm oxit silic		
α-Thạch anh	SiO_2	Hệ ba phương
β-Thạch anh	SiO_2	Hệ sáu phương
Tridymit	SiO_2	-
Cristobalit	SiO_2	Hệ lập phương
Coesit	SiO_2	Hệ một nghiêng
Stishovit	SiO_2	Hệ bốn phương
Opal	$SiO_2.nH_2O$	(vô định hình)

ALUMOSILICAT VỚI GỐC ANION $[ALSiO_4]^-$

Loại phức tạp

Nhóm nephelin		
Nephelin	$KNa_3[AlSiO_4]_4$	Hệ sáu phương

Loại có anion phụ

Nhóm cancrinit-sodalit		
Cancrinit	$Na_6Ca_2[AlSiO_4]_6[CO_3,SO_4](OH)_2$	Hệ sáu phương
Sodalit	$Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$	Hệ lập phương
Lazurit	$Na_6Ca_2[AlSiO_4]_6(SO_4,S,Cl_2)$	-
Nhóm helvin		
Helvin	$(Mn^{2+})_4[BeSiO_4]_3S$	Hệ lập phương
Danalit	$Fe_4[BeSiO_4]_3S$	-
Genthenvit	$Zn_4[BeSiO_4]_3S$	-

ALUMOSILICAT VỚI GỐC ANION $[ALSI_2O_6]^{1-}$

Loại đơn giản

Nhóm leucit		
Leucit	$K[AlSi_2O_6]$	Giả lập phương

Loại có nước

Nhóm analcim		
Analcim	$Na[AlSi_2O_6].H_2O$	Giả lập phương
Polucit	$Cs_{1-n}Na_n[AlSi_2O_6].nH_2O$	-

ALUMOSILICAT VỚI GỐC ANION $[ALSi_3O_8]^-$, $[AL_2Si_2O_8]^{2-}$...

Loại đơn giản: Feldspar

Nhóm K-Na feldspar		
Sanidin	$(K,Na)[AlSi_3O_8]$	Hệ một nghiêng
Orthoclas	$(K,Na)[AlSi_3O_8]$	-
Microclin	$(K,Na)[AlSi_3O_8]$	Hệ ba nghiêng
Nhóm plagioclas		
Albit	$Na[AlSi_3O_8]$	Hệ ba nghiêng
Anorthit	$Ca[Al_2Si_2O_8]$	-
Celsian	$Ba[Al_2Si_2O_8]$	-
Nhóm danburit		
Danburit	$Ca[B_2Si_2O_8]$	Hệ thoi
Datolit	$Ca_2[B_2Si_2O_8(OH)_2]$	Hệ một nghiêng
Axinit	$Ca_2(Fe,Mn)Al_2[BSi_4O_{15}(OH)]$	Hệ ba nghiêng

Loại có anion phụ

Nhóm scapolit

Marialit	$Na_4[AlSi_3O_8]_3Cl$	Hệ bốn phương
Meionit	$Ca_4[Al_2Si_2O_8]_3(Cl,CO_3,SO_4)$	-

ALUMOSILICAT VỚI GỐC ANION $[AL_2Si_3O_{10}]^{2-}$, $[AL_2Si_4O_{12}]^{2-}$...

Loại chứa nước: zeolit

Nhóm Natrolit		
Natrolit	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}].2H_2O$	Hệ thoi
Scolecit	$Ca[Al_2Si_3O_{10}].3H_2O$	-
Mesolit	$Na_2Ca_2[Al_2Si_3O_{10}]_3.8H_2O$	
Nhóm laumontit		
Laumontit	$Ca[Al_2Si_4O_{12}].4H_2O$	Hệ một nghiêng
Nhóm chabasit		
Chabasit	$(Ca,Na_2)[Al_2Si_4O_{12}].6H_2O$	Hệ ba phương
Gmelinit	$(Na,Ca)[Al_2Si_4O_{12}].6H_2O$	Hệ sáu phương
Nhóm heulandit		
Heulandit	$Ca[Al_2Si_7O_{18}].6H_2O$	Hệ một nghiêng
Desmin	$(Ca,Na_2)[Al_2Si_7O_{18}].7H_2O$	-
Epistilbit	$Ca[Al_2Si_6O_{10}].5H_2O$	-
Nhóm mordenit		
Mordenit	$(Na_2,Ca)[Al_2Si_{10}O_{24}].7H_2O$	Hệ thoi

Dưới đây là phần mô tả những khoáng vật phổ biến trong tự nhiên, lần lượt từ silicat có cấu trúc đảo đến silicat có cấu trúc khung.

3. MÔ TẢ KHOÁNG VẬT

3.1. Silicat có cấu trúc đảo (orthosilicat)

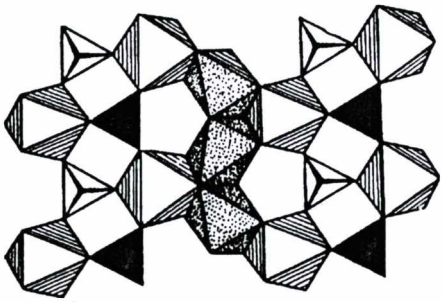
Forsterit $Mg_2[SiO_4]$ và Fayalit $Fe_2[SiO_4]$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 29,48 - 42,7%; MgO - 42,06 - 57,29%; FeO - 18,75 - 70,51%.

Forsterit và fayalit là 2 khoáng vật đứng đầu và cuối dãy đồng hình ***Olivin*** $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$. Trong thành phần của khoáng vật này có các tạp chất Ni, Co, Cr, Mn.

Cấu trúc tinh thể được đặc trưng bởi luật xếp cầu sáu phương. Trong khoang bát diện phân bố các cation Mg, Fe tạo nên các mạch ziczăc được nối với nhau bởi các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ (Hình 12.2).

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm ($3L_2 3PC$). Cấu trúc ô mạng chứa $R_8[Si_4O_{16}]$. Nhóm không gian Pmcn, $a_0 = 6,0$, $b_0 = 4,77$, $c_0 = 10,28$ Å. $a_o : b_o : c_o = 1,258 : 1 : 2,155$. Dạng tinh thể: Tinh thể gần đẳng thước, hơi kéo dài, thường có dạng tập hợp đặc sít.



Hình 12.2. **Cấu trúc tinh thể olivin- Dạng đa diện trên hình chiếu theo {100}**

Tính chất vật lý: Màu vàng xanh, vàng oliu. Phụ thuộc vào thành phần, màu có thể thay đổi từ vàng nhạt đến xanh sẫm hoặc đen. Màu đen của olivin nói lên sự phát triển của serpentin theo nhiều vi mạch. Ánh thuỷ tinh. Độ cứng 6,5 - 7. Cát khai trung bình. Vết vỡ vỏ sò. Tỷ trọng 3,2 - 3,5 (phụ thuộc vào thành phần). Ng = 1,670 , Nm = 1,651 , Np = 1,635. Vạch rơngen chính: 4,23 – 2,41 – 2,24.

Olivin dễ phân huỷ bởi axit, để tạo nên keo silic.

Nguồn gốc: Olivin có nguồn gốc magma, được kết tinh từ magma siêu mafic, nghèo oxit silic và nhôm. Olivin là một trong những khoáng vật tạo đá chính của đá siêu mafic. Olivin chiếm gần 100% trong đá dunit. Trong đá peridotit olivin có mặt cùng với pyroxen, cromit, magnetit, bạch kim. Olivin cũng có mặt trong gabro, basalt, kimberlit cùng với pyroxen, plagioclas bazơ. Forsterit được thành tạo trong đá skarn giàu Mg cùng với những khoáng vật giàu Mg khác: spinel, periclas, phlogopit, tremolit.

Olivin thường biến đổi thành serpentin, talc, crysotil - asbestt, clorit. Trong đới phong hoá olivin bị biến đổi để tạo nên silicat Mg giàu Ni và có cấu trúc lớp, hydroxit sắt chứa Co, magnesit, opal.

Ứng dụng: Loại đá olivin ít sắt được dùng làm nguyên liệu chịu lửa. Crysolit, Peridot là loại đá quí.

Zircon $Zr[SiO_4]$.

Thành phần hoá học: ZrO_2 - 67,1% ; SiO_2 - 32,9% (Zr - 49,5%). Trong thành phần của zircon thường có các nguyên tố thay thế đồng hình Hf tới 4 %, và U ,Th,TR trong các bao thể xenotim, monazit của zircon.

Trong cấu trúc tinh thể, các tứ diện riêng lẻ $[SiO_4]$ tạo nên khoang tám mặt, chứa Zr^{4+}. Zr có số phối trí 8 (được 8 oxi bao quanh). Hệ bốn phương. Dạng đối xứng 4/mmm. Cấu trúc ô mạng chứa $Zr_4Si_4O_{16}$. Nhóm không gian $I4_1/amd$. $a_0 = 6,59$; $c_0 = 5,94$ Å. $a_0 : c_0 = 1 : 0,901$.

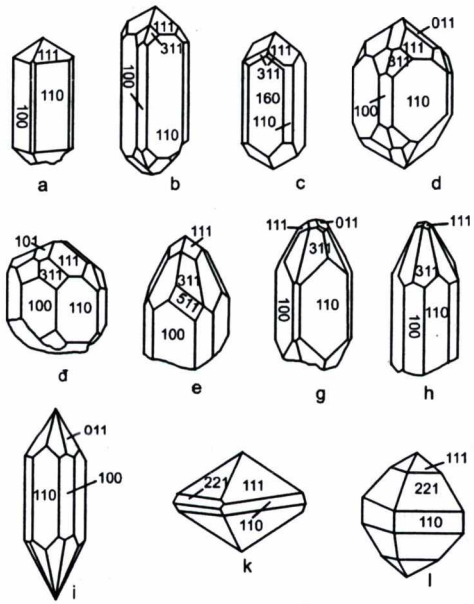
Dạng tinh thể: Zircon thường gặp có dạng tinh thể đẹp, dạng lăng trụ bốn phương và tháp đôi (Hình 12.3).

Tính chất vật lý: màu vàng nâu, xám. Ánh kim cương. Độ cứng 7,5 - 8, tỷ trọng 4,68 - 4,7. Không có cát khai.

Tính chất quang học: Ng = 1,968 - 2,015; Np = 1,923 - 1,960.

Vạch rơngen chính: 3,29 - 2,52 - 1,71.

Biến thể: Zircon trong suốt gọi là zirsin, zircon có tính phóng xạ gọi là malakon.



Hình 12.3. **Dạng tinh thể zircon**
Dạng lăng trụ (a), lăng trụ tháp đôi (b, c), đẳng thước (d, đ), lăng trụ và tháp (e, g, h), lăng trụ và tháp đôi cân đối (i), tháp đôi (k, l).

Nguồn gốc: Ziron có nguồn gốc magma và pegmatit. Trong granit và syenit, zircon là khoáng vật thứ yếu. Zircon cộng sinh với apatit, sphen, nephelin, lepidomelan, khoáng vật của đất hiếm, tantal, niobi, thori. Zircon là khoáng vật bền vững trong quá trình phong hoá, thường tập trung trong mỏ sa khoáng.

Ứng dụng: Zircon là quặng để lấy zirconi. Oxit zirconi được dùng làm vật liệu chịu nhiệt và chịu axit. Từ zircon có thể lấy hafni (Hf).

Nhóm Granat

Granat thuộc loại orthosilicat - silicat có cấu trúc đảo của các cation hoá trị 2 và 3, có công thức chung: $R_3^{2+}\ R_2^{3+}[SiO_4]_3$

trong đó R^{2+}: Ca, Mg, Mn, Fe

R^{3+}: Al, Fe, Cr.

Granat được chia làm hai loại:

Ugrandit với R^{2+} : Ca ; R^{3+}: Al, Fe^{3+}, Cr.

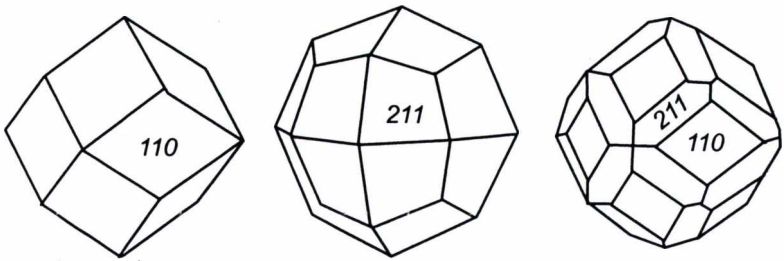
Pyralspit với R^{2+} : Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+} ; R^{3+}: Al.

Trong thành phần granat còn có các tạp chất K_2O, Na_2O, V_2O_5, ZrO_2, BeO, P_2O_5.

Cấu trúc tinh thể được tạo nên từ các tứ diện riêng lẻ $[SiO_4]^{4-}$ và hình tám mặt AlO_6, ở khoảng cách giữa chúng là các cation hoá trị 2. Tứ diện $[SiO_4]$ phân bố theo hướng trục xoắn bậc 4 còn hình tám mặt theo hướng trục bậc 3. Cation hoá trị 2 có số phối trí 8 (8 oxi bao quanh).

Hệ lập phương. Có dạng đối xứng m3m ($3L_44L_36L_29PC$). Ô mạng cơ sở chứa $R_{24}^{2+}R_{16}^{3+}[Si_{24}O_{96}]$. Nhóm không gian Ia3d. Thông số ô mạng (xem bảng 12.1).

Hình dạng tinh thể: Granat thường có dạng tinh thể đẹp, hình 12 mặt thoi, hình 24 mặt tứ giác hoặc tổ hợp của chúng (Hình 12.4) hoặc là tập hợp dạng hạt, hoặc khối đặc sít.



Hình 12.4. **Tinh thể granat**

Tính chất vật lý: Granat có nhiều màu khác nhau, từ vàng nhạt, xanh lục đến nâu, đen. Các khoáng vật nhóm granat đều thấu quang, trong suốt, nửa trong suốt. Ánh thuỷ tinh. Độ cứng cao: 7 - 8. Không có cát khai. Tỷ trọng thay đổi từ 3,4 đến 4,3 phụ thuộc vào thành phần (Bảng 12.1).

Bảng 12.1. **Thành phần và những tính chất của khoáng vật nhóm granat**

Khoáng vật	Thành phần hoá học (%)								Thông số ô mạng a_0 Å	Tỷ trọng	Chiết suất
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO			
Grosular	40,0	22,7	-	-	-	-	37,8	-	11,84	3,53	1,735
Andradit	35,5	-	31,5	-	-	-	33,0		12,04	3,75	1,895
Uwarovit	35,9	-	-	30,6	-	-	33,5	-	12,05	3,52	1,870
Pyrop	44,8	25,4	-	-	-	-	-	29,8	11,44	3,51	1,705
Almandin	36,2	20,5	-	-	43,3	-	-	-	11,49	4,25	1,830
Spesartin	36,4	20,6	-	-	-	43,0	-	-	11,59	4,18	1,800

Dấu hiệu nhận biết granat: Hình dạng tinh thể, độ cứng cao, tỷ trọng lớn. Các vạch rơngen chính dα (Å):

Grosular	2,960	- 2,650	- 1,580
Andradit	3,026	- 2,707	- 1,611
Uwarovit	2,999	- 2,684	- 1,603
Almandin	2,569	- 1,595	- 1,539
Spesartin	2,901	- 2,603	- 1,553
Pyrop	2,583	- 1,598	- 1,542

Các khoáng vật nhóm granat không hoà tan trong axit HCl, trừ andradit khó hoà tan. Khi nung nóng, granat dễ nóng chảy, trừ granat chứa Cr. Granat sắt có từ tính yếu.

Ugrandit (granat Calci) – $Ca_3R_2^{3+}[SiO_4]_3$

Grosular $Cu_3Al_2[SiO_4]_3$

Grosular có màu xanh nhạt, đỏ nhạt hoặc nâu – xanh. Grosular đặc trưng cho đá skarn.

Andradit $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$

Andradit có màu xanh đen, nâu đen, đỏ, đen; có trong skarn, ít khi gặp trong đá phiến và các loại đá khác.

Một số biến thể của andradit: Demantoid có màu xanh, trong suốt, chứa 1,5% Cr_2O_3, là loại đá quý. Melanit màu đen, giàu titan.

Uwarovit $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$

Uwarovit có màu xanh; thường có dạng tinh thể nhỏ bám trên cromit. Rất hiếm.

Pyralspit (granat nhôm) $R_3^{2+}Al_2[SiO_4]_3$

Almandin $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$

Almandin có màu đỏ, nâu, tím. Almandin là khoáng vật phổ biến nhất trong nhóm granat. Thường có trong đá phiến kết tinh ở dạng tinh thể 12 mặt thoi, có kích thước lớn và trong đá gneis.

Spesartin $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$

Spesartin có màu hồng, đỏ, nâu vàng. Thường có trong pegmatit và đá phiến kết tinh.

Pyrop $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$

Pyrop có màu đỏ sẫm ; đặc trưng cho đá siêu mafic giàu Mg và sản phẩm phá huỷ của chúng. Pyrop đặc trưng cho đá chứa kim cương (kimberlit).

Nguồn gốc. Granat có nguồn gốc biến chất: trong đá phiến kết tinh, gneis cùng với mica, disten ; trong skarn, cộng sinh với salit, hedenbergit, vesuvian. Ngoài ra còn gặp cùng với epidot scheelit, magnetit, sulfua Fe, Cu, Pb, Zn.

Granat có nguồn gốc magma: Trong kimberlit, granit, pegmatit.

Granat rất bền vững trong quá trình phong hoá, thường tập trung trong mỏ sa khoáng.

Ứng dụng: Granat trong suốt, có màu đẹp là đá quí. Granat còn được ứng dụng làm bột mài.

Orthosilicat với anion phụ

Sphen (Titanit) $CaTi[SiO_4]O$

Thành phần hóa học: CaO - 28,6% ; TiO_2 - 40,8% ; SiO_2 - 30,6% đôi khi có các tạp chất TR^{3+} tới 12% $(Ce,Y)_2O_3$ và cả FeO, MnO, MgO, SnO_2. Cấu trúc tinh thể theo mô hình lớp.

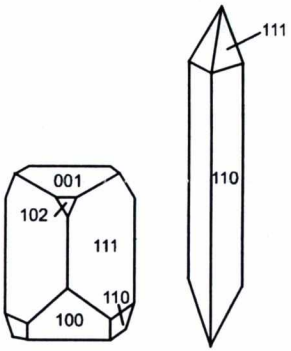
Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Ô mạng cơ sở chứa $Ca_4Ti_4O_4[Si_4O_{16}]$. Nhóm không gian C2/c. $a_0 = 6,56$, $b_0 = 8,72$, $c_0 = 7,44$ Å, $\beta = 119^0 43'$. $a_0 : b_0 : c_0 = 0,752 : 1 : 0,858$.

Dạng tinh thể. Tinh thể dạng nêm, dạng tấm. Các đơn tinh thể rất đặc trưng (Hình 12.5).

Tính chất vật lý. Sphen có màu nâu, nâu sẫm, vàng. Ánh kim cương. Trên vết vỡ có ánh mỡ. Cát khai hoàn toàn. Độ cứng 5,5. Tỷ trọng 3,5. Chiết suất Ng = 1,943 – 2,11, Nm = 1,87 – 2,034, Np = 1,84 – 1,95, Ng – Np = 0,103 – 0,16. Vạch rơngen chính: 3,233 – 2,989 – 2,595.

Nguồn gốc: Sphen có nhiều nguồn gốc khác nhau, trong đá magma xâm nhập, pegmatit, đá kiềm, sphen là khoáng vật phụ, cộng sinh với feldspar, hornblend, ilmenit, zircon... Trong đá tiếp xúc, sphen cộng sinh với diopsit, apatit, scapolit. Trong mạch anpi sphen cộng sinh với calcit, adularia, clorit.

Ứng dụng: Mỏ sphen có giá trị công nghiệp được coi như quặng để lấy titan.



Hình 12.5. **Tinh thể sphen**

Topaz $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$

Thành phần hoá học: Al_2O_3 - 62,0 - 48,2% ; SiO_2 - 39,0 - 28,2% ; F - 13 - 20,4% ; H_2O tới 2,45%.

Cấu trúc tinh thể của topaz gồm 4 lớp xếp cầu sáu phương, trong đó cứ mỗi một ion Al^{3+} được bao quanh bởi 4 oxi của tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ và 2 ion F^- hoặc $(OH)^-$.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm ($3L_23PC$). Ô mạng cơ sở chứa $Al_8(F,OH)_8[Si_4O_{16}]$. Nhóm không gian Pbnm. a_0=4,651 , b_0= 8,804 , c_0= 8,40 Å. $a_0 : b_0 : c_0$= 0,528 : 1: 0,955.

Dạng tinh thể: Tinh thể có dạng lăng trụ, trực thoi, tháp đôi trực thoi. Đôi khi, tinh thể có kích thước lớn, dài 82cm, nặng tới 117kg (Ucraina). Tập hợp tinh đám đẹp.

Tính chất vật lý: Topaz có màu vàng, ám khói, xanh da trời, hồng, thường không màu, trong suốt. Ánh thuỷ tinh. Cát khai hoàn toàn theo {001}. Độ cứng cao - 8, tỷ trọng 3,5. Có tính phát quang. Ng = 1,616 – 1,638, Nm = 1,609 – 1,631, Np = 1,606 – 1,629, Ng – Np = 0,009 – 0,01. Vạch rơngen chính: 3,369 – 3,195 – 2,937.

Nguồn gốc: Trong pegmatit, topaz cộng sinh với thạch anh, orthoclas, albit, mica. Trong greisen, topaz cộng sinh với thạch anh, aquamarin, fluorit, casiterit, wolframit.

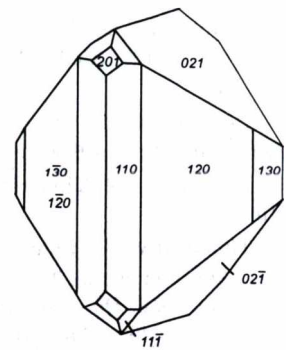
Ứng dụng: Topaz được sử dụng như đá quí.

Nhóm disten - andalusit

Disten, andalusit và sillimanit mặc dù có cùng thành phần hóa học, nhưng khác nhau về cấu trúc và chúng được thành tạo trong quá trình biến chất ở nhiệt độ cao và áp suất khác nhau.

Disten - $Al_2O[SiO_4]$; andalusit - $Al_2O[SiO_4]$; sillimanit - $AlO[AlSiO_4]$.

Ở nhiệt độ 1300°C chúng đều chuyển sang dạng hỗn hợp có thành phần $3Al_2O_3.2SiO_2$, được gọi là mullit, có tính chất gần giống sillimanit. Ở nhiệt độ 1800°C, khoáng vật nhóm disten chuyển thành corindon và thuỷ tinh. Trên 1800°C chuyển sang trạng thái nóng chảy.



Hình 12.6. **Tinh thể topaz**

Thành phần hoá học: Cả ba khoáng vật nêu trên đều có chung công thức Al_2SiO_5 và có thành phần Al_2O_3 - 63,1% ; SiO_2 - 36,9%. Trong disten thường có dạng tạp chất Fe_2O_3 , Cr_2O_3, CaO, MgO, FeO, TiO_2 ; trong andalusit - Fe_2O_3 và Mn_2O_3 (tới 7%) ; trong sillimanit - Fe_2O_3 (tới 2 - 3%).

Cấu trúc tinh thể : Ô mạng cấu trúc chứa $Al_4O_4[SiO_4]_4$. Cấu trúc mạch điển hình. Một nửa số ion Al^{3+}(số phối trí 6) cùng với $[SiO_4]$ tạo nên mạch. Số nhôm còn lại có số phối trí 6 (disten), số phối trí 4 (sillimanit), số phối trí 5 (andalusit).

Bảng 12.2. Đặc điểm cấu trúc của khoáng vật nhóm disten

Khoáng vật	Hệ tinh thể	Nhóm không gian	Thông số ô mạng						Vạch rơngen chính
			a_o	b_o	c_o	α^0	β^0	γ^0	
Disten	Ba nghiêng	$P\bar{1}$	7,10	7,44	5,57	90,05	101,02	105,44	3,32 - 3,17 - 1,37
Andalusit	Thoi	Pnnm	7,78	7,92	5,57				4,53 - 2,17 - 1,46
Sillimanit	-	Pbnm	7,44	7,60	5,75				3,39 - 2,54 - 2,18

Dạng tinh thể, tập hợp: Tinh thể dạng kéo dài, dạng tấm. Tập hợp toả tia. Thường gặp song tinh disten theo (100). Andalusit thường có dạng toả tia, dạng sợi, dạng hạt. Tinh thể sillimanit kéo dài theo trục thứ 3, hiếm gặp.

Tính chất vật lý: Màu disten xanh da trời, xanh lam, đôi khi xanh lá cây, vàng. Hiếm gặp disten không màu. Màu andalusit xám, vàng, nâu, hồng, đỏ. Loại andalusit giàu Mn có màu xanh - đen. Sillimanit có màu xám, nâu sáng, xanh lá cây. Cả ba khoáng vật có ánh thuỷ tinh. Riêng disten, trên mặt cát khai có ánh xà cừ.

Cát khai : Disten - hoàn toàn theo (100), trung bình theo (010)

Andalusit - hoàn toàn theo (110)

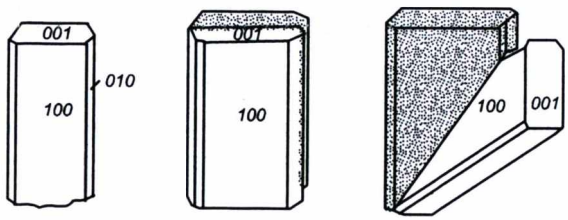
Sillimanit - rất hoàn toàn theo (010).

Bảng 12.3. Các tính chất của khoáng vật nhóm disten

Khoáng vật	Độ cứng	Tỷ trọng	Ng	Nm	Np	Ng-Np
Disten	4,5 - 7	3,5 - 3,7	1,728	1,721	1,713	0,015
Andalusit	7 - 7,5	3,1 - 3,2	1,639	1,632	1,629	0,010
Sillimanit	6 - 7	3,23	1,677	1,658	1,657	0,20
Mullit	-	3,03	1,654	1,644	1,642	0,012

Trên tinh thể disten thấy rõ tính dị hướng về độ cứng: Trên các mặt tinh thể {100} theo hướng [001], độ cứng bằng 4,5; còn theo hướng [010] - gần bằng 7.

Không hoà tan trong axit.



a b

Hình 12.7. Dạng tinh thể disten; a. Đơn tinh thể; b. Song tinh

Nguồn gốc: Cả ba khoáng vật đều có nguồn gốc biến chất, nhưng ở những mức độ khác nhau. Disten là khoáng vật đặc trưng của đá phiến kết tinh. Cùng với disten là mica, granat, corindon, andalusit. Andalusit là khoáng vật đặc trưng cho đá phiến mica và sét than. Andalusit còn được thành tạo tại đới tiếp xúc giữa đá magma và đá phiến. Khoáng vật đi cùng với andalusit là mica, granat, corindon. Sillimanit đặc trưng cho đá biến chất sâu giàu nhôm - (gneis, đá phiến kết tinh), cùng với cocdierit, biotit, thạch anh.

Ứng dụng: Các khoáng vật nhóm disten được ứng dụng làm vật liệu chịu lửa quan trọng.

Staurolit $FeAl_4[SiO_4]_2O_2(OH)_2$

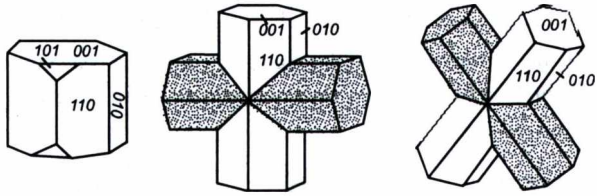
Staurolit có thành phần hoá học: SiO_2- 26,3%; Al_2O_3 - 55,9% , FeO - 15,8% , H_2O - 2,0%. Ngoài ra, còn có các tạp chất Mn, Ni, Co.

Cấu trúc của staurolit gần giống cấu trúc của kianit - có nghĩa là các lớp dạng kyanit luân phiên với các lớp của các tứ diện Fe và hình tám mặt Al liên kết với nhau qua đỉnh.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm (3L23PC). Ô mạng cơ sở chứa $Al_{16}O_8[Si_8O_{32}]Fe_4(OH)_8$. Nhóm không gian Ccmm. $a_0 = 7,83$, $b_0 = 16,62$, $c_0 = 5,65$ Å. $a_0 : b_0 : c_0 = 0,471 : 1 : 0,340$.

Dạng tinh thể: Staurolit có dạng tinh thể lăng trụ ngắn, song tinh chữ thập (Hình 12.8).

Tính chất vật lý: Màu xanh lục đen, nâu, đỏ nâu, nâu đen. Ánh thuỷ tinh. Cát khai trung bình (010). Vết vỡ không phẳng. Độ cứng 7 - 7,5. Tỷ trọng 3,65 - 3,77.



Hình 12.8. **Tinh thể và song tinh staurolit**

Tính chất quang học: Hai trục dương. Ng - 1,746 ; Nm - 1,741 ; Np-1,736 ; Ng - Np = 0,010 ; 2V = 80 - 90°. Nói chung không hoà tan trong axit. Hoà tan ít trong H_2SO_4.

Nguồn gốc: Staurolit có nguồn gốc biến chất, đặc trưng cho đá phiến kết tinh, cộng sinh với andalusit, disten, mica và granat.

3.2. Silicat đảo kép với gốc anion $[Si_2O_7]^{6-}$ (diorthosilicat)

Calamin $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2.H_2O$

Thành phần hoá học: ZnO ~ 67,5%, SiO_2 - 25,0 %, H_2O - 7,5 %.

Trong cấu trúc tinh thể calamin nhóm $[Si_2O_7]^{6-}$ liên kết với cặp tứ diện $Zn_2(O,OH)_7$ bằng đỉnh chung.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mm2 ($L_2$2P). Ô mạng cấu trúc chứa $Zn_8(OH)_4[Si_4O_{14}]$. $2H_2O$. Nhóm không gian Imm2. a_0 = 10,72 ; b_0 = 8,40 ; c_0 = 5,12 Å. $a_0 : b_0 : c_0$ = 1,276 : 1 : 0,610. Tinh thể nhỏ, dạng tấm, lăng trụ, thường tạo nên tinh đám, đôi khi gặp dạng thận, dạng cành cây.

Tính chất vật lý: Calamin không màu hoặc có màu nhạt (trắng, vàng nhạt, xanh nhạt). Ánh thuỷ tinh. Độ cứng 5. Tỷ trọng 3,5. Ng = 1,636, Nm = 1,617, Np = 1,614, Ng – Np = 0,022. Vạch rơngen chính: 3,08 – 2,276 – 1,442.

Nguồn gốc: Calamin có nguồn gốc ngoại sinh, trong đới oxi hoá của mỏ đa kim loại, được thành tạo do phá huỷ sphalerit. Calamin thường cộng sinh với smithsonit, cerusit, limonit, calcit, dolomit, sulfua Pb, Zn.

Ứng dụng: Calamin là quặng để thu hồi kẽm (Zn).

Silicat đảo - đảo kép hỗn hợp - gốc anion $[SiO_4]^{4-}$+ $[Si_2O_7]^{6-}$ với anion phụ

Vesuvian $Ca_{10}(Mg,Fe)_2Al_4[SiO_4]_5[Si_2O_7]_2(OH,F)_4$.

Thành phần hoá học: SiO_2 - 35 – 39 %, Al_2O_3-13 - 16 %, CaO - 33 – 37 %, H_2O - 2 – 3 %. Trong thành phần vesuvian đôi khi có Be, TR, B, F...

Cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi chuỗi ion Ca^{2+} (số phối trí 8) và ion Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+} (số phối trí 6) liên kết với nhau bằng các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ và tứ diện kép $[Si_2O_7]^{6-}$.

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng 4/mmm. Nhóm không gian P4/nnc. a_0 = 15,66 ; c_0 = 11,85 Å. $a_0 : c_0$ = 1 : 0,757. Dạng tinh thể lăng trụ, đôi khi dạng tháp. Tập hợp dạng bó, dạng hạt, đặc sít.

Tính chất vật lý: Màu xanh, xanh đen. Ánh thuỷ tinh. Không có cát khai, đôi khi có cát khai trung bình theo {110} và {100}. Vết vỡ không phẳng. Độ cứng 6,5. Tỷ trọng 3,4. Ở dạng khối đặc sít giống epidot và granat. Ng = 1,705 – 1,732, Np = 1,701 – 1,726. Vạch rơngen chính: 2,74 – 2,59 – 1,63 .

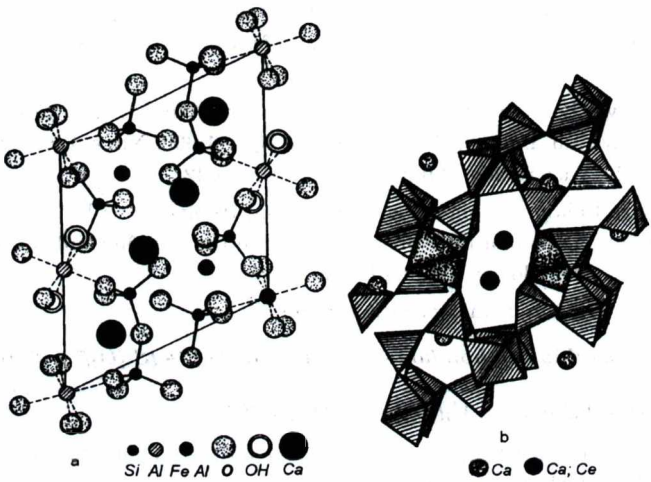
Nguồn gốc: Vesuvian đặc trưng cho skarn, phân bố trong đới tiếp xúc với đá vôi, gặp cùng với calcit, diopsit, granat, epidot, wolastonit, clorit.

Ứng dụng: Vesuvian chứa beryli (tới 9,2% BeO) có thể là quặng để lấy beryli (nhưng rất hiếm).

Epidot $Ca_2(Fe,Al)Al_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$.

Thành phần hoá học: SiO_2 - 37,9 %, Al_2O_3 - 24,1 %, CaO - 23,5 %, Fe_2O_3 - 12,6 %, H_2O - 1,9 %. Epidot thường có tạp chất Mn^{2+} và TR^{3+}.

Trong cấu trúc tinh thể, các chuỗi bát diện - Al được gắn với các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ và tứ diện kép $[Si_2O_7]^{6-}$, giữa chúng phân bố các bát diện (Fe^{3+}, Al) riêng lẻ, Ca^{2+} - (số phối trí 7) và Ca^{2+}, Ce^{3+} (số phối trí 12) (trong orthit) (Hình 12.9).



Hình 12.9. **Cấu trúc tinh thể epidot dạng cầu (a), dạng đa diện (b)**

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m (L2PC). Nhóm không gian $P2_1/m$. $a_0 = 8,98$; $b_0 = 5,64$, $c_0 = 10,22$ Å. $a_0 : b_0 : c_0 = 1,594 : 1 : 1,824$. Tinh thể dạng lăng trụ kéo dài, dạng bó, thường có song tinh. Có vết khía thô dọc theo hướng kéo dài của tinh thể. Có dạng tập hợp đặc sít, dạng hạt, dạng sợi.

Tính chất vật lý: Màu xanh vàng với sắc xanh khác nhau. Ánh thuỷ tinh. Độ cứng 6,5. Tỷ trọng 3,5. Ng= 1,736 – 1,737, Nm = 1,730 – 1,784, Np = 1,723 – 1,751. Ng – Np = 0,013 – 0,046. Vạch rơngen chính: 2,9 – 2,68 – 2,40.

Nguồn gốc: Epidot có nguồn gốc skarn. Trong đới tiếp xúc, epidot có mặt cùng với granat, calcit, thạch anh, diopsit. Ngoài ra epidot còn có mặt trong đá phun trào mafic. Trong đá biến chất epidot cộng sinh với clorit, amphibol. Epidot có dạng tinh thể đẹp trong mạch anpi.

Zoisit $Ca_2Al_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$.

Thành phần hóa học: SiO_2 - 39,5 %, Al_2O_3 - 33,9 %, CaO - 24,6 %, Fe_2O_3 - 2 – 5 %, H_2O - 2 %. Đôi khi chứa tạp chất sắt và mangan.

Cấu trúc tinh thể gần với cấu trúc của epidot.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Nhóm không gian Pnma. a_0 = 16,24 ; b_0 = 5,58, c_0 = 10,10 Å. $a_0 : b_0 : c_0$ = 2,879 : 1 : 1,791. Tinh thể có dạng lăng trụ. Vết khía dọc theo hướng kéo dài của tinh thể. Tập hợp dạng hạt.

Tính chất vật lý: Màu xám, xanh nhạt. Ánh thuỷ tinh. Độ cứng 6. Tỷ trọng 3,3. Zoisit chỉ có thể xác định được dưới kính hiển vi. Ng = 1,702 – 1,706, Nm = 1,696 – 1,702, Np = 1,696 – 1,700.

Biến thể của zoisit là sausurit - Đó là zoisit vi tinh với các tạp chất albit, sericit do phá huỷ plagioclas. Thulit là zoisit chứa tạp chất Mn.

Nguồn gốc: Zoisit có nguồn gốc biến chất - được thành tạo trong quá trình biến đổi nhiệt dịch của các đá chứa plagioclas. Zoisit thường cộng sinh với amphibol. Zoisit là khoáng vật phổ biến trong đá phiến, amphibolit và đá magma xâm nhập.

Orthit $Ca(Ca,Ce)(Al,Fe)Al_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$.

Thành phần hoá học: SiO_2 - 30 – 32 %, Al_2O_3 -14 – 18%, CaO - 10 – 12 %, Fe_2O_3- 4 – 8 %, Ce_2O_3 - 6 – 10 %, La_2O_3 - 7 %. Ngoài Ce, trong thành phần của orthit còn có các nguyên tố La, Y và Th.

Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc của epidot.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Nhóm không gian $P2_1/m$. a_0 = 8,98; b_0 = 5,75, c_0 = 10,23 Å. Tinh thể dạng tập, dạng tấm. Mặt tinh thể phẳng. Màu đen, nâu đen, ánh mỡ. Độ cứng 6. Tỷ trọng 4,1. Có tính phóng xạ. Ng = 1,733 – 1,822, Nm = 1,718 – 1,815, Np = 1,715 – 1,791. Vạch rơngen chính: 2,920 – 2,714 – 2,650.

Nguồn gốc: Có nguồn gốc magma; orthit là khoáng vật phụ trong đá phun trào axit. Trong pegmatit đôi khi tinh thể orthit có kích thước lớn (tới 10cm).

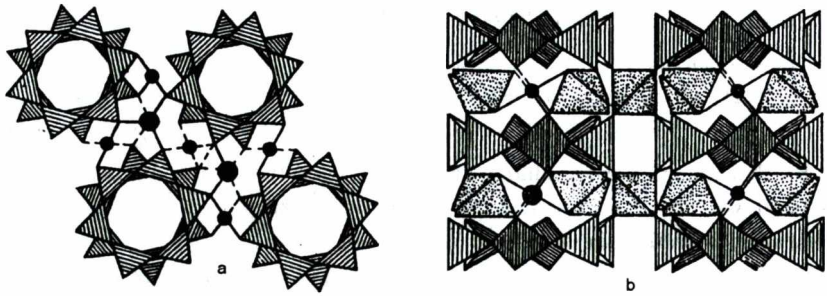
Ứng dụng: Orthit có thể là nguồn đất hiếm và thori.

3.3. Silicat có cấu trúc vòng gốc anion $[Si_6O_{18}]^{12-}$

Beryl $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$.

Thành phần hoá học: SiO_2 - 66,9%; Al_2O_3 - 19,0%; BeO - 14,1%, các tạp chất Na_2O, K_2O, Li_2O, Rb_2O, Cs_2O, H_2O, Cr_2O_3, Fe_2O_3. Beryl chứa Cr gọi là emerald.

Hệ sáu phương. Dạng đối xứng 6/mmm (L_66L_27PC). Ô mạng cơ sở chứa $Be_6Al_4[Si_{12}O_{36}]$. Nhóm không gian P6/mcc. a_0 = 9,21 , c_0 = 9,17 Å. $a_0 : c_0$ = 1: 0,996.



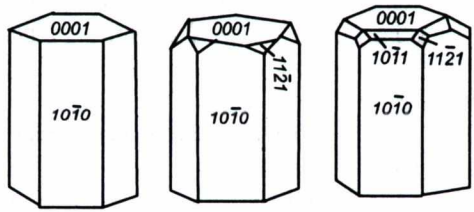
Hình 12.10. **Cấu trúc tinh thể beryl**
Hình chiếu trên mặt ngang (a); hình chiếu theo lăng trụ (b)

• Be ℓ Al

△ BeO_4 ⛰ SiO_4

Trong cấu trúc tinh thể beryl, vòng 6 tứ diện $[Si_6O_{18}]^{12-}$ (Hình 12.10) liên quan với nhau bởi Be^{2+} (số phối trí 4) và Al^{3+} (số phối trí 6) để tạo nên chuỗi khoang sáu phương, trong đó có các ion kiềm và phân tử H_2O.

Dạng tinh thể: Lăng trụ, có vết khía dọc. Tinh thể thường có kích thước lớn (Hình 12.11).



Hình 12.11. **Tinh thể beryl**

Tính chất vật lý: Màu xanh, xanh vàng, da trời, trắng hồng. Ánh thuỷ tinh. Vết vỡ không phẳng. Độ cứng 7,5 - 8. Tỷ trọng 2,7.

Tính chất quang học: Ng - 1,568 - 1,602, Np - 1,564 - 1,595, Ng - Np = 0,004 - 0,008. Vạch rơngen chính: 3,238 - 2,874 - 0,8066. Không hoà tan trong axit.

Nguồn gốc: Beryl có nguồn gốc pegmatit, greisen và cả trong đá phiến kết tinh. Trong pegmatit, beryl cộng sinh với feldspar, thạch anh, muscovit, tourmalin, apatit... Trong albitit và greisen beryl cộng sinh với topaz, wolframit, casiterit, molybdenit...

Ứng dụng: Beryl được coi như quặng để lấy beryli, để tạo hợp kim nhẹ cùng với Mg, Al, Cu. Emerald và aquamarin là đá quí.

Cordierit $(Mg,Fe)_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$.

Thành phần hoá học: SiO_2 - 51,35 % , Al_2O_3 - 34,96 % , (MgO, FeO) - 13,68 %. Cordierit đôi khi chứa Be, Ca, Na. Cấu trúc tinh thể gần giống cấu trúc beryl.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Nhóm không gian Cccm. a_0 = 17,10, b_0 = 9,87, c_0 = 9,33 Å. $a_0 : b_0 : c_0$ = 1,748 : 1 : 0,954. Tinh thể dạng lăng trụ, giả sáu phương: thường có dạng khối đặc sít, dạng hạt không đều.

Màu xám ; đôi khi có màu xanh với sắc khác nhau, hiếm khi có màu tím và không màu. Cát khai không hoàn toàn. Độ cứng 7 - 7,5. Ánh thuỷ tinh. Không hoà tan trong axit. Vạch rơngen chính: 8,29 – 3,34 – 3,00.

Nguồn gốc: Cordierit là khoáng vật điển hình của đá biến chất - gneis, đá phiến kết tinh ; Gặp cùng với plagioclas, amphibol, sillimanit, andalusit, biotit ; Đôi khi có nguồn gốc magma - trong đá phun trào (trachyt, andesit).

Ứng dụng: Cordierit trong suốt dùng làm đồ trang sức.

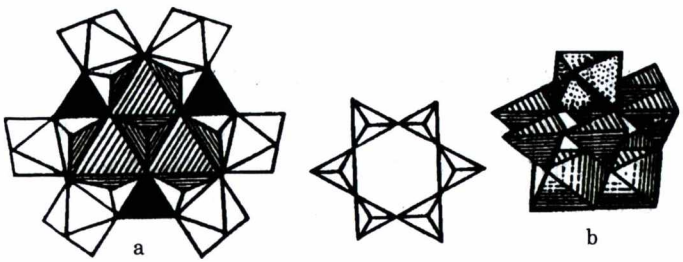
Nhóm tourmalin

Schorl $(Na,Ca)Fe_3(Al,Fe)_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH,F)_4$

Dravit $NaMg_3(Al,Fe)_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH,F)_4$

Elbait $Na(Li,Al)_3Al_6$. $[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH,F)_4$.

Vị trí Mg_3^{2+}, Fe_3^{2+} hoặc $(Li^+, Al^{3+})_3$ thường được thay bằng ion Mn^{2+}. Tourmalin đôi khi chứa tạp chất Cr^{3+}, V^{3+}, Ti^{4+} và một số nguyên tố khác. Trong cấu trúc tinh thể vòng 6 tứ diện (Hình 12.12) liên kết với nhau qua các đỉnh với 3 bát diện (Mg^{2+}, Fe^{2+}) bao quanh ba gốc anion $[BO_3]^{3-}$ và ba cặp bát diện Al^{3+} liên kết thành vòng với nhau. Giữa hai lớp của các vòng là các ion Na^+ và OH^-.



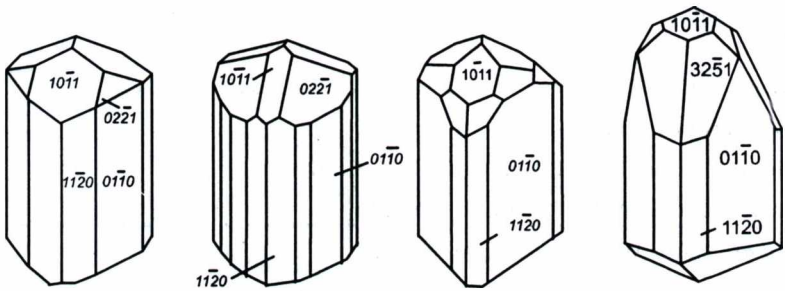
Hình 12.12. **Cấu trúc tinh thể tourmalin**
a - Hình chiếu trên (0001) ; b - Hình chiếu dọc theo trục C

Hệ ba phương. Dạng đối xứng 3m ($L_3 3P$). Ô mạng cấu trúc chứa $Na_3Mg_{18}[B_9Al_9Si_{18}O_{75}(OH)_{15}]$. Nhóm không gian R3m. a_0 = 15,8 - 16,0 , c_0 = 7,1 - 7,2 Å. $a_0 : c_0$ = 1 : 0,449.

Dạng tinh thể: Tinh thể kéo dài theo trục c: Dạng lăng trụ, dạng tháp. Vết khía dọc theo tinh thể rất đặc trưng (Hình 12.13). Tập hợp toả tia, ngoài ra có tập hợp hạt, dạng kim ...

Tính chất vật lý: Màu sắc rất khác nhau: Schorl có màu xanh đen, đen. Dravit có màu nâu, elbait có màu hồng, xanh, trắng. Không có cát khai, vết nứt ngang. Giòn. Ánh thuỷ tinh. Độ cứng 7,5 - 8. Tỷ trọng 2,9 - 3,2. Có tính hoả điện và áp điện.

Tính chất quang học phụ thuộc vào thành phần Ng = 1,635 – 1,698, Np = 1,614 – 1,658. Vạch rơngen chính: 3,99 – 2,961 – 2,576.



Hình 12.13. **Tinh thể tourmalin**

Nguồn gốc: Tourmalin có nguồn gốc pegmatit. Ngoài ra, có trong các mạch nhiệt dịch, trong một số đá biến chất.

Ứng dụng: Tourmalin được sử dụng trong kỹ nghệ rađio. Rubelit (tourmalin màu hồng) là đá quí. Tourmalin còn có thể là nguồn thu hồi B_2O_3 (từ 8 - 12%).

3.4. Silicat có cấu trúc mạch với gốc anion $[Si_2O_6]^{4-}$ Pyroxen

Pyroxen là nhóm khoáng vật silicat của Mg, Ca, Fe, Mn, đôi khi Al, Na, Li ; hiện tượng thay thế đồng hình khá phổ biến. Các tứ diện liên kết với nhau tạo nên mạch. Các mạch được liên kết lại bởi các cation có số phối trí 6 hoặc 8.

Trong pyroxen có thành phần phức tạp, các cation Na, Ca hoặc Li phân bố trong đa diện phối trí biến dạng, còn Mg và Fe^{2+} trong hình tám mặt (pyroxen một nghiêng); Trong pyroxen thoi các cation phân bố đều theo các vị trí chung.

Phụ thuộc vào cấu trúc, pyroxen có cát khai trung bình. Góc cát khai gần góc vuông (87^0 và 93^0). Các đặc điểm về thành phần, cấu trúc và tính chất vật lý của pyroxen được trình bày trong bảng 12.4, 12.5 và 12.6.

Bảng 12.4. **Thành phần hoá học của pyroxen (%)**

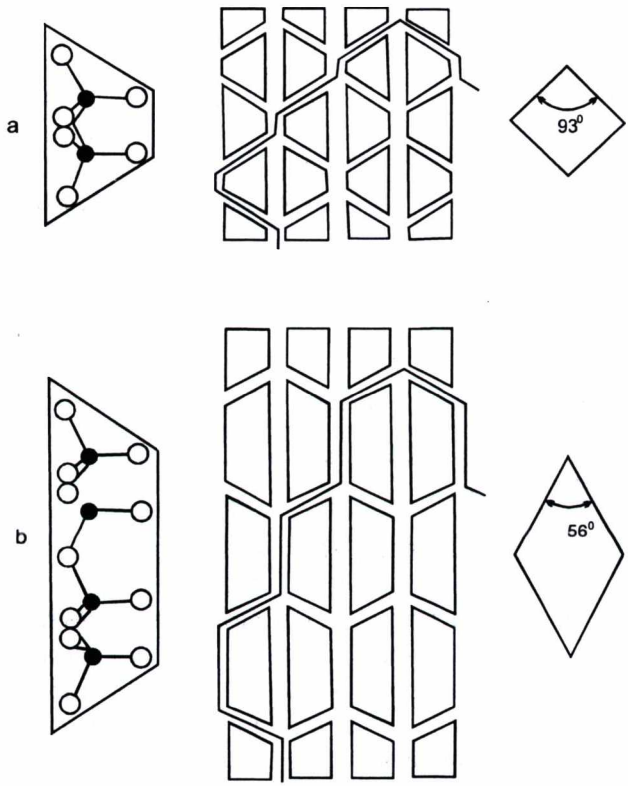
Khoáng vật	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	Li_2O
Enstatit	60,03	-	-	-	39,97	-	-	-
Hypersthen	48,2-58,0	-	-	4,0-27,7	11,2-33,6	-	-	-
Diopsit	55,6	-	-	-	18,5	25,9	-	-
Hedenbergit	48,4	-	-	29,4	-	22,2	-	-
Augit	48,39	-	-	0 -29,34	0 -18,52	22,18-25,93	-	-
Spodumen	64,5	27,4	-	-	-	-	-	8,1
Aegirin	52,0	-	34,6	-	-	-	13,4	
Jadeit	59,39	25,56	-	-	-	-	15,35	

Bảng 12.5. **Đặc trưng cấu trúc ô mạng của pyroxen**

Khoáng vật	Nhóm không gian	Thông số ô mạng, Å			$a_0 : b_0 : c_0$	β	Lượng phân tử
		a_o	b_o	c_o			
Enstatit	Pbca	18,22	8,81	5,21	2,068:1:0,590	-	8
Hypersthen	-	18,24	8,88	5,21	2,055:1:0,587	-	-
diopsit	C2/c	9,73	9,91	5,25	1,092:1:0,590	$105^0 50'$	4
Hedenbergit	-	9,85	9,02	5,26	-	$104^0 20'$	-
Augit	-	9,72	8,92	5,24	-	$105^0 50'$	-
Spodumen	-	9,52	8,32	5,25	1,145:1:0,631	$110^0 28'$	-
Aegirin	-	9,66	8,79	5,26	1,099:1:0,598	$106^0 51'$	-
Jadeit	-	9,50	8,61	5,24	1,103:1:0,609	$107^0 26'$	-

Pyroxen được phân ra làm hai loại: Pyroxen thoi và pyroxen một nghiêng, hay còn có thể gọi orthopyroxen có thành phần đơn giản và clinopyroxen có thành phần phức tạp. Thành phần hoá học của pyroxen thoi và pyroxen một nghiêng khác nhau (Bảng 12.4). Hiện tượng thay thế đồng hình phổ biến hơn trong pyroxen một nghiêng.

Các đặc điểm về cấu trúc của pyroxen thoi và pyroxen một nghiêng khác nhau rõ rệt (Bảng 12.5), được thể hiện qua nhóm không gian và thông số mạng.



Hình 12.14. **Cấu trúc tinh thể pyroxen (a), amphibol (b)**

Liên quan với cấu trúc và thành phần, các tính chất vật lý của pyroxen thoi và pyroxen một nghiêng cũng khác nhau. Độ cứng dao động 5,5 - 7, tỷ trọng 3,1 - 3,6. Giá trị chiết suất tăng cao đối với pyroxen giàu Fe (aegirin) (Bảng 12.6).

Bảng 12.6. Một số tính chất của pyroxen

Khoáng vật	Độ cứng	Tỷ trọng	Tính chất quang học				
			Ng	Nm	Np	Ng - Np	2V
Enstatit	5,5	3,1-3,3	1,665-1,680	-	1,656	0,009	$+70^0$
Hypersthen	5-6	3,3-3,5	1,69 -1,73	-	1,68-1,71	0,01-0,018	80^0- 40^0
diopsit	5,5-6	3,27-3,38	1,694	1,671	1,664	0,030	54^0- 60^0
Hedenbergit	5,5-6	3,5-3,6	1,757	1,745	1,739	0,018	60^0
Augit	5-6	3,2-3,6	1,710 -1,724	1,692-1,706	1,685 - 1,700	0,024 - 0,026	54^0- 60^0
Spodumen	6,5-7	3,13-3,20	1,67 -1,68	1,66	1,65 - 1,66	0,016	54^0
Aegirin	5,5-6	3,43-3,60	1,787	1,768	1,742	0,045	62^0- 66^0
Jadeit	6,5-7	3,3-3,4	1,667	1,659	1,654	0,013	71^0

Orthopyroxen - Hệ thoi

Enstatit $Mg_2[Si_2O_6]$ và ***hypersthen*** $(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$ là đại diện của dãy đồng hình liên tục từ enstatit đến ferosilit $Fe_2[Si_2O_6]$. Khoáng vật trung gian là bronzit.

Dạng tinh thể không rõ ràng, thường có dạng hạt hoặc tập hợp hạt, tấm.

Tính chất vật lý: Màu xám nhạt, xám vàng, xám xanh đối với enstatit ; xám sẫm, nâu sẫm, xanh lục (hypersthen), phụ thuộc vào hàm lượng Fe trong khoáng vật. Ánh xà cừ, thuỷ tinh (enstatit), ánh đồng (bronzit) và ánh giả kim loại (pyroxen giàu sắt). Vạch rơngen chính: 3,158 – 2,864 – 2,526 (enstatit), 3,20 – 2,89 – 1,486 (hyperthen).

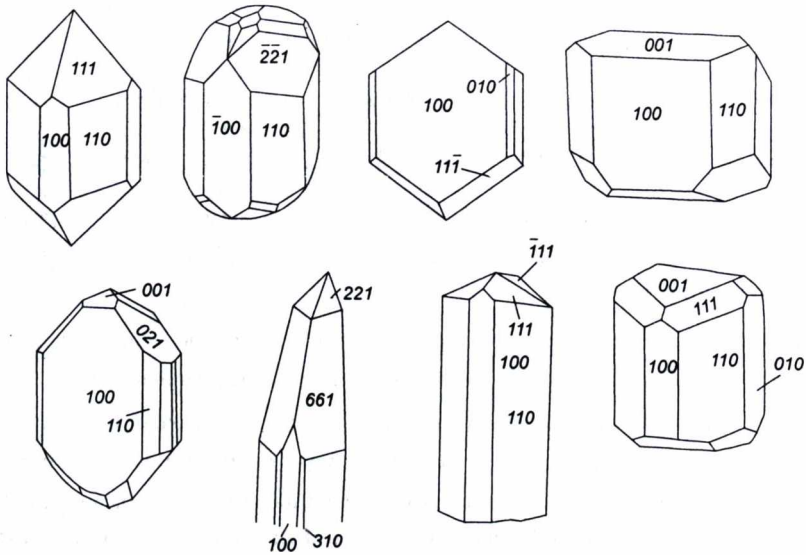
Nguồn gốc: Nguồn gốc magma: enstatit, bronzit, hypersthen là khoáng vật tạo đá của một số đá magma siêu mafic. Các khoáng vật cộng sinh là olivin, plagioclas bazơ, magnetit.

Trong peridolit Núi Nưa, Thanh Hoá enstatit là những tấm ban tinh lớn tới 0,5cm. Dưới tác dụng của nhiệt dịch, pyroxen dễ dàng bị biến đổi thành serpentin và talc. Ngoài ra pyroxen còn có mặt trong đá phiến kết tinh, gneis và cả thiên thạch.

Clinopyroxen - Hệ một nghiêng

Diopsit $CaMg[Si_2O_6]$ và ***Hedenbergit*** $CaFe[Si_2O_6]$ tạo nên một dãy đồng hình liên tục. Trong thành phần thường có Mn^{2+}. Tinh thể thường có dạng lăng trụ ngắn, đôi khi tinh thể lớn tới 40cm. Hedenbergit thường gặp ở dạng tập hợp toả tia, dạng tóc; đôi khi dạng khối đặc sít.

Tính chất vật lý: Màu trắng, xám, xanh nhạt đối với diopsit, còn hedenbergit có màu xanh lục, xanh lục sẫm đến đen và có vết vạch màu xanh nhạt. Ánh thuỷ tinh, cát khai trung bình theo {110} với góc cát khai 87°. Vạch rơngen chính: 3,00 – 2,523 – 1,616.



Hình 12.15. **Dạng tinh thể của pyroxen hệ một nghiêng**

Các dạng khác: Baikalit là diopsit có dạng tinh thể lớn, tinh thể dạng lăng trụ, đôi khi trong suốt, xanh lục. Lavrorit là diopsit xanh lục tươi do có tạp chất vanadi. Crom diopsid chứa tới 3% Cr_2O_3 có màu xanh emerald, chỉ gặp trong đá siêu mafic. Manganhedenbergit là hedenbergit chứa tới 10% MnO.

Nguồn gốc: Khoáng vật của dãy diopsit - hedenbergit đặc trưng đối với đới tiếp xúc giữa đá magma xâm nhập và đá vôi (skarn). Trong skarn, diopsit và hedenbergit gặp cùng với calcit, granat, vesuvian, tremolit, scapolit, phlogopit và apatit (đối với diopsit), epidot, wolastonit. Trong skarn pyroxen - granat gặp khoáng vật quặng scheelit, molybdenit, sulfua Cu, Pb, Zn và magnetit. Sự biến đổi thứ sinh của pyroxen dẫn tới thành tạo uralit (gồm hornblend, clorit, nontronit). Diopsit còn có nguồn gốc magma ; diopsit là khoáng vật tạo đá trong đá magma mafic và siêu mafic.

Ứng dụng: Crom diopsid là vật liệu làm đồ trang sức.

Augit $(Ca,Na)(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al)[(Si,Al)_2O_6]$

Augit đôi khi chứa tạp chất Mn, Ti, Cr.

Tinh thể có dạng lăng trụ ngắn, dạng tấm, tập hợp đặc sít, dạng hạt.

Màu đen, đen nâu, xanh sẫm. Ánh thuỷ tinh. Cát khai giống các loại pyroxen khác, trung bình theo {110} dưới góc 87^0.

Biến thể: Dialag là loại augit dạng lá, phân biệt bởi cát khai hoàn toàn theo {100}. Augit basaltic có màu đen, chứa Ti, Mn. Vạch rơngen chính: 2,98 – 2,522 – 1,619.

Nguồn gốc: Augit có nguồn gốc magma, là khoáng vật tạo đá đặc trưng trong đá xâm nhập, phun trào mafic. Trong đá gabro và điaba, augit có màu xanh lục sẫm.

Trong basalt, andesit, tuf, tro núi lửa, augit có dạng tinh thể đẹp, màu đen. Augit còn có mặt trong đới tiếp xúc với đá vôi. Sản phẩm thứ sinh của augit là uralit và clorit.

Aegirin $NaFe^{3+}[Si_2O_6]$

Đôi khi chứa tạp chất Al. Tinh thể lăng trụ kéo dài, dạng cột, đôi khi dạng kim ; tập hợp bó sợi, toả tia.

Tính chất vật lý: Màu xanh đen, đen xanh hoặc xanh lục. Vết vạch xanh lục nhạt. Ánh thuỷ tinh. Vạch rơngen chính: 3,012 – 2,916 – 2,545. Biến thể của aegirin là akmit chứa Ti và Al.

Nguồn gốc: Aegirin gặp trong đá xâm nhập kiềm, là thành phần của đá syenit - nephelin và liên quan với pegmatit kiềm. Khoáng vật thường gặp cùng là nephelin, microclin, amphibol kiềm.

Spodumen $LiAl[Si_2O_6]$

Thành phần hoá học: Li_2O tới 8,1%.

Tinh thể kéo dài, dạng lăng trụ dầy, dạng tấm, tinh thể có kích thước lớn.

Tính chất vật lý: Màu trắng, xám, hồng, xanh nhạt. Cát khai hoàn toàn theo {110}. Ánh thuỷ tinh. Màu phát quang hồng. Vạch rơngen chính: 2,921 – 2,790 – 1,604.

Biến thể: Kunzit là spodumen trong suốt, màu hồng, màu xanh. Hidenit là spodumen có màu xanh lục.

Nguồn gốc: Spodumen có nguồn gốc pegmatit, gặp cùng với thạch anh, feldspar, muscovit, lepidolit, tourmalin nhiều màu, tourmalin hồng, beryl, casiterit, tantalit.

Ứng dụng: Spodumen là quặng quan trọng chứa Li. Thêm Li vào Al và Pb làm cho chúng cứng hơn và bền vững, không bị ăn mòn. Li còn được dùng trong y học và kỹ nghệ ảnh. Kunzit và hidenit là đá quí.

3.5. Silicát có cấu trúc mạch với gốc anion $[Si_3O_9]^{6-}$, $[Si_5O_{15}]^{10-}$

(Dạng pyroxen)

Các khoáng vật có cấu trúc mạch, nhưng các mạch ở đây có dạng đặc biệt với gốc anion phức tạp $[Si_3O_9]^{6-}$, $[Si_5O_{15}]^{10-}$...

Wolastonit $Ca_3[Si_3O_9]$.

Thành phần hoá học: SiO_2 - 51,7 %, CaO - 48,3 % . Wolastonit thường chứa tạp chất Mn^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Al. Trong cấu trúc tinh thể của wolastonit, các mạch của các tứ diện được tạo nên theo chu kỳ 3 tứ diện (Hình 12.1.e). Các cation Ca^{2+} chiếm các bát diện liên kết với nhau bằng cạnh chung.

Hệ ba nghiêng (giả một nghiêng). Dạng đối xứng $\bar{1}$(c). Nhóm không gian $P\bar{1}$. a_0 = 7,90; b_0 = 7,28, c_0 =7,04 Å. Tinh thể dạng tấm với cát khai hoàn toàn theo một hướng. Tập hợp bó sợi, toả tia.

Tính chất vật lý: Màu trắng. Ánh thuỷ tinh. Cát khai hoàn toàn theo {100} và trung bình theo {001}. Độ cứng 4,5 - 5. Giòn. Tỷ trọng 2,9. Màu phát quang vàng hoặc vàng da cam. Ng = 1,631 – 1,635, Nm = 1,623 – 1,633, Np = 1,616 – 1,621. Hoà tan trong HCl. Vạch rơngen chính: 10,0 – 4,40 – 1,54.

Nguồn gốc: Wolastonit đặc trưng cho đới tiếp xúc giữa đá magma xâm nhập, mạch thạch anh và đá vôi. Ngoài ra còn gặp trong đới tiếp xúc ngoài của skarn với thạch anh, granat, calcit, epidot, hedenbergit. Khác với tremolit về cát khai và độ cứng thấp.

Ứng dụng: Wolastonit là nguyên liệu làm gạch.

Rhodonit $CaMn_4[Si_5O_{15}]$.

Thành phần hoá học: SiO_2 - 45,0 – 48,0 %; MnO - 36,0 – 46,0 %; CaO - 6,5 %; tạp chất FeO tới 12 %.

Trong cấu trúc tinh thể, mạch 5 tứ diện khớp với nhau tạo nên hình ziczắc do các hình tám mặt - Ca và - Mn, liên kết với nhau qua các cạnh chung.

Hệ ba nghiêng. Dạng đối xứng $\bar{1}$(c). Nhóm không gian $P\bar{1}$, . a_0 = 7,79; b_0 = 12,47, c_0 = 6,75 Å. Hiếm khi gặp tinh thể. Thường tồn tại dạng khối đặc sít. Rhodonit dễ nhận biết do có màu hồng. Thường có trong các mạch quặng oxit, hydroxit mangan. Độ cứng 6. Tỷ trọng 3,6. Ng = 1,73 , Nm = 1,726, Np = 1,721, Ng – Np = 0,009. Hoà tan chậm trong axit. Vạch rơngen chính: 2,968 – 2,938 – 2,755.

Nguồn gốc: Rhodonit có nguồn gốc biến chất tiếp xúc. Nguồn gốc biến chất: do quá trình biến chất các đá trầm tích của mỏ mangan. Cùng với rhodonit là rhodochrosit, psilomelan, granat.

Ứng dụng: Cùng với khoáng vật khác, có thể lấy mangan từ rhodonit.

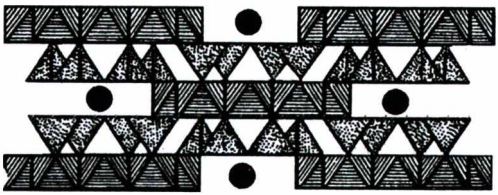
3.6. Silicat có cấu trúc mạch kép - gốc anion $[Si_4O_{11}]^{6-}$

Amphibol

Amphibol bao gồm các khoáng vật có thành phần giống pyroxen, nhưng khác chúng bởi nhóm anion phụ $(OH)^-$, F^- đôi khi Cl^-. Những mạch kép hoặc dải của gốc anion $[Si_4O_{11}]^{6-}$ liên kết với nhau bởi các cation như Fe^{2+}, Mg, Ca, Fe^{3+}, Al, Na hiếm hơn là Mn^{2+}, K, Li, Ti trong cấu trúc của amphibol (Hình 12.16).

Xét về thành phần của amphibol hệ thoi (Mg - Fe - amphibol) các cation phân bố đều theo tất cả các vị trí hình tám mặt. Trong những amphibol phức tạp về thành phần, như amphibol hệ một nghiêng, các cation có kích thước lớn như Ca^{2+}, Na^+ chiếm các đa diện ngoài (số phối trí là 8) của dải cation, còn trong amphibol giàu kiềm, chúng chiếm vị trí trong lỗ hổng lớn với số phối trí là 10. Hiện tượng thay thế đồng hình rất phổ biến trong amphibol. Thay thế đồng hình cùng hoá trị giữa Mg^{2+} và Fe^{2+} ở vị trí hình tám mặt trong cấu trúc, hoặc thay thế đồng hình cùng hoá trị giữa các anion phụ $(OH)^-$ và F^-. Sự thay thế đồng hình không cùng hoá trị giữa nhôm và silic trong các tứ diện trùng với sự xuất hiện các cation kiềm trong lỗ hổng lớn hoặc xuất hiện ion Fe^{3+}, Al^{3+} ở vị trí trong hình tám mặt.

Phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể, amphibol có dạng tinh thể lăng trụ kéo dài với cát khai hoàn toàn theo {110}, tạo nên góc 56 và 124^0 (Hình 12.14.b).



Hình 12.16. **Cấu trúc tinh thể amphibol. Hình chiếu trên mặt {001}**

Amphibol được chia làm hai loại: Amphibol thoi và amphibol một nghiêng. Trong tự nhiên, amphibol một nghiêng phổ biến hơn. Đại diện cho amphibol thoi là anthophylit.

Anthophylit $(Mg,Fe)_7[Si_8O_{22}](OH)_2$

Anthophylit kết tinh ở hệ thoi, có dạng đối xứng mmm ($3L_2 3PC$). Ô mạng cơ sở chứa 4 phân tử. Nhóm không gian Pnma. $a_0 = 18,52$; $b_0 = 18,04$; $c_0 = 5,27$ Å; $a_0 : b_0 : c_0 = 1,027:1:0,292$.

Cấu trúc của anthophylit gần giống cấu trúc của amphibol một nghiêng.

Dạng tinh thể: Hiếm gặp dạng tinh thể, thường có dạng tập hợp toả tia, dạng tóc, dạng khối đặc sít.

Tính chất vật lý: Màu nâu nhạt, đôi khi có màu xanh lá cây nhạt. Ánh thuỷ tinh ; cát khai hoàn toàn theo (110). Độ cứng 5,5 - 6. Tỷ trọng 2,68 - 3,2.

Tính chất quang học: Ng = 1,625 - 1,698 ; Np = 1,605 - 1,668.

Vạch rơngen chính 8,25 - 3,23 - 2,84.

Không tan trong axit. Nung nóng trên 400^0C, anthophylit chuyển sang amphibol hệ một nghiêng.

Nguồn gốc: Anthophylit đặc trưng cho đá biến chất ở nhiệt độ không cao. Trong đá phiến kết tinh, anthophylit cộng sinh với hornblend và corindon.

Amphibol hệ một nghiêng

Thành phần hoá học của amphibol một nghiêng phức tạp. Hiện tượng thay thế đồng hình phổ biến. Trong khoáng vật, hàm lượng các nguyên tố dao động trong khoảng rộng (Bảng 12.7).

Amphibol hệ một nghiêng có dạng đối xứng 2/m (L_2PC). Ô mạng cấu trúc chứa hai phân tử. Các thông số ô mạng cơ sở của các khoáng vật nhóm amphibol không khác nhau nhiều (Bảng 12.8). Nhóm không gian C2/m.

Dạng tinh thể: dạng tinh thể kéo dài (Hình 12.17). Tập hợp toả tia, bó, sợi. Tính chất vật lý: Các tính chất vật lý của amphibol phụ thuộc nhiều vào thành phần, đặc biệt với sự có mặt của Fe, tỷ trọng tới 3,5 ; đồng thời chiết suất cao (Bảng 12.9).

Bảng 12.7. **Thành phần hoá học của amphibol (%)**

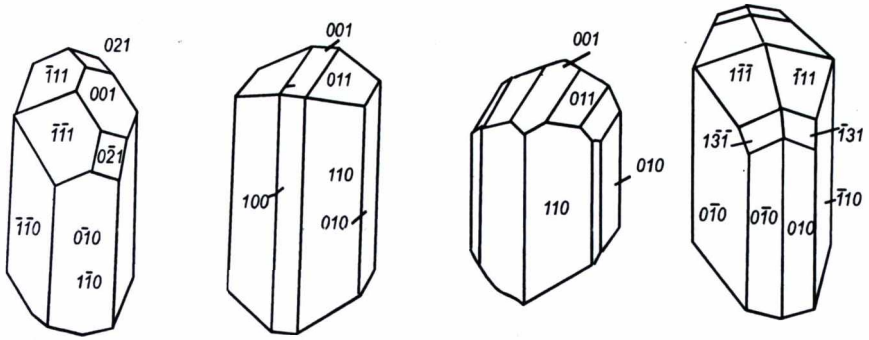
Khoáng vật	SiO_2	FeO	MgO	CaO	Na_2O	H_2O
Anthophylit	52,82 - 58,9	3,07- 7,58	26,68 - 30,81	0,14 - 3,45		2,12 - 4,83
Tremolit	46,9 - 57,72	0-42,17	0-28,83	10,93 - 13,45		3,0
Actinolit	-	-	-	-	-	-
Riebeckit	49,3-50,01	7,97-18,86	0,32-0,41	1,24 - 2,75	8,27-8,79	-
Glaucophan	47,42-58,85	4,31-10,91	3,92-17,4	0,33 - 12,95	3,63-9,34	1,38 - 4,79
Arfvedsonit	43,85 - 52,12	32,33 - 37,32	0,58-0,81	0-4,65	7,14 -13,01	0,15 - 2,08
Hornblend	34,66 - 59,5	1,96 - 40,4	0,5-36,19	0,5-28,7	tới 12,9	0,5 - 10,9

Bảng 12.8. **Thông số ô mạng cơ sở và các vạch rơngen chính của amphibol hệ một nghiêng**

Khoáng vật	a_0	b_0	c_0	$a_0 : b_0 : c_0$	β	Vạch rơngen chính
Tremolit	9,80	17,8	5,27	0,550:1:0,295	106°02'	2,710-1,438-1,047
Actinolit	9,89	18,14	5,31	-	105°18'	2,705-1,432-1,046
Riebeckit	9,90	18,14	5,32	0,546:1:0,293	103°30'	8,42-3,13-2,72
Glaucophan	9,74	18,02	5,38	0,543:1:0,300	104°10'	-
Arfvedsonit	9,89	18,35	5,34	0,539:1:0,291	104°16'	-
Hornblend	9,96	18,42	5,37	0,541:1:0,292	105°45'	2,711-1,436-1,049

Bảng 12.9. **Tính chất của khoáng vật nhóm amphibol hệ một nghiêng**

Khoáng vật	Độ cứng	Tỷ trọng	Tính chất quang học				
			Ng	Nm	Np	Ng-Np	2V
Tremolit	5,5-6	2,9-3,0	1,624	1,613	1,599	0,025	81°
Actinolit	5,5-6	3,1-3,3	1,64	1,63	1,614	0,026	78°
Riebeckit	5-6	3,44	1,697	1,695	1,693	0,004	gần 90°
Glaucophan	6-6,5	3,1-3,2	1,639	1,638	1,621	0,018	45°
Arfvedsonit	5,5-6	3,44-3,46	1,686-1,708	1,707	1,676-1,695	0,008-0,012	gần 90°
Hornblend	5,5-6	3,1-3,3	1,65-1,69	1,64-1,67	1,63-1,66	0,019-0,020	80°



Hình 12.17. **Tinh thể hornblend và song tinh**

Dưới đây mô tả cụ thể một số khoáng vật amphibol hệ một nghiêng; Bắt đầu từ tremolit đến hornblend.

Tremolit $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ ***và Actinolit*** $Ca_2Fe_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$

Hai khoáng vật này tạo nên dãy đồng hình liên tục. Chúng thường chứa Na^+, Al^{3+}, đôi khi Cr^{3+} và F^-. Trong cấu trúc tinh thể các ion Ca^{2+} có số phối trí 8, còn các ion Mg^{2+}, Fe^{2+} phân bố trong hình tám mặt.

Tinh thể dạng lăng trụ kéo dài, hình kim. Tập hợp bó sợi, toả tia, đôi khi dạng tóc.

Tính chất vật lý: Màu của tremolit xám trắng, xanh lục nhạt, còn actinolit có màu xanh lục với gam màu khác nhau. Ánh thuỷ tinh. Rất giòn. Vết vỡ không phẳng.

Biến thể: Loại tập hợp dạng tóc, mềm được gọi là actinolit-asbestt. Nephrit là loại actinolit ẩn tinh đặc sít.

Nguồn gốc: Tremolit và actinolit có nguồn gốc biến chất tiếp xúc trao đổi, trong đới tiếp xúc với đá vôi ; có nguồn gốc biến chất, trong đá phiến kết tinh. Thường gặp actinolit trong đá phiến talc và đá phiến clorit. Nephrit được thành tạo trong đới tiếp xúc của serpentinit với đá alumosilicat (gabroid).

Ứng dụng: Nephrit dùng làm đồ trang trí, actinolit-asbestt dùng làm vật cách nhiệt.

Riebeckit $Na_2(Fe,Mg)_3Fe_2[Si_4O_{11}]_2(OH,F)_2$ **-** ***Glaucophan*** $Na_2Mg_3Al_2[Si_4O_{11}]_2(OH,F)_2$

Hai khoáng vật này tạo nên dung dịch rắn.

Cấu trúc tinh thể gần với cấu trúc của arfvedsonit. Một nửa ion Na^+ ở trong khoang trống với số phối trí 10. Còn nửa khác trong đa diện với số phối trí 8. Các cation hoá trị 2 và 3 chiếm các vị trí khoang bát diện không tương đương.

Hệ một nghiêng. Hiếm khi có tinh thể dạng lăng trụ, hình kim, thường là tập hợp bó sợi, dạng tóc, dạng asbestt.

Tính chất vật lý: Màu từ xanh da trời với gam màu khác nhau của glaucophan tới xanh nước biển sẫm và đen của riebeckit. Ánh thuỷ tinh. Cát khai hoàn toàn theo {110}. Tập hợp bó sợi, tóc dễ bị tách ra từng sợi. Tinh thể giòn. Cát khai không phẳng. Vết vạch từ xám - xanh da trời đến xanh sẫm.

Nguồn gốc: Nguồn gốc magma. Riebeckit có trong granit, syenit, carbonatit, trachyt và riolit như khoáng vật phụ. Đôi khi có trong pegmatit granit và mạch nhiệt dịch. Nguồn gốc biến chất. Glaucophan có trong đá phiến glaucophan ở điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất cao.

Ứng dụng: Loại sợi dùng làm tấm lọc, vật chịu nhiệt.

Arfvedsonit $Na_3(Fe,Mg)_4Fe[Si_4O_{11}]_2(OH,F)_2$

Đôi khi chứa tạp chất Mn^{2+}, K^+.

Trong cấu trúc tinh thể, ion Na^+ có thể thay thế một nửa Ca^{2+} với số phối trí 8 và chiếm hoàn toàn các lỗ hổng với số phối trí 10. Các phần còn lại, có cấu trúc giống với hornblend.

Tinh thể có dạng lăng trụ, đôi khi kéo dài, tạo các hạt kéo dài, tập hợp toả tia và dạng bó sợi.

Tính chất vật lý: Màu đen. Ánh thuỷ tinh. Không trong suốt. Cát khai hoàn toàn theo {100}. Vết vỡ bậc thang, không phẳng đến vỏ sò. Giòn. Vết vạch xám xanh hoặc xám xanh da trời.

Nguồn gốc: Nguồn gốc magma, có trong đá granit kiềm và pegmatit cùng với aegirin, albit, nephelin, eudialyt ; Ngoài ra, arfvedsonit có trong carbonatit.

Hornblend $(Ca,Na)(Mg,Fe)_4(Al,Fe)[(Si,Al)_4O_{11}]_2(OH)_2$

Trong thành phần hornblend có tạp chất Ti^{4+}, F^- hoặc Cl^-, O^{2-}. Hiện tượng thay thế đồng hình không cùng hoá trị xảy ra mạnh mẽ: Si^{4+} được thay thế bằng Al^{3+} ($Si^{4+} \leftarrow Al^{3+}$), $Ca^{2+} \leftarrow Na^+$, Mg^{2+} và Fe^{2+}, Fe^{3+} và Al^{3+}. Trong cấu trúc Na^+ có thể chiếm khoang trống với số phối trí là 10.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Tinh thể lăng trụ, kéo dài. Tập hợp dạng tóc, dạng kim.

Tính chất vật lý: Màu xanh với ánh khác nhau, từ xanh nâu đến đen.

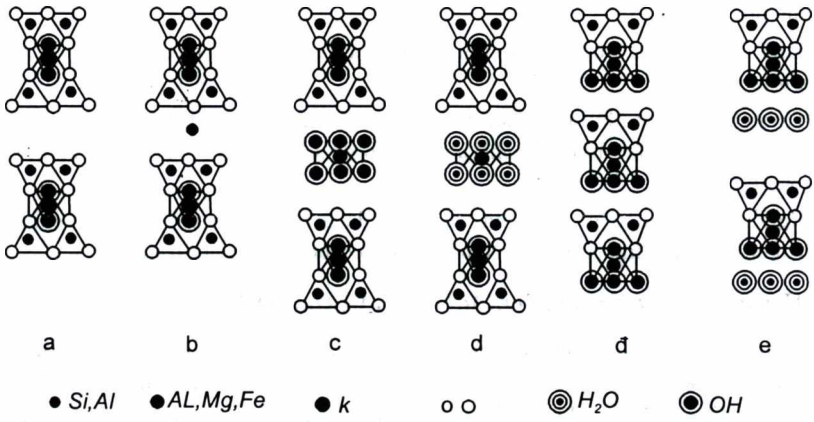
Biến thể: Hornblend thường có màu xanh đen thường gặp trong đá xâm nhập, đá biến chất và đới tiếp xúc. Hornblend-basalttic màu nâu hoặc đen có mặt trong basalt và tuf. Hornblend thứ sinh được hình thành do biến đổi pyroxen, chủ yếu là augit, dưới tác dụng của nhiệt dịch, được gọi là uralit. Quá trình biến đổi pyroxen thành uralit được gọi là quá trình uralit hoá.

Nguồn gốc: Nguồn gốc magma: có trong đá xâm nhập trung tính diorit, đá kiềm, pegmatit của magma kiềm. Nguồn gốc biến chất: Hornblend là khoáng vật tạo đá trong đá phiến, gneis, amphibolit.

3.7. Silicat và alumoslicat có cấu trúc lớp

Các khoáng vật thuộc silicat và alumosilicat có cấu trúc lớp. Thành phần phức tạp. Trong thành phần có các nguyên tố Si, Al, Mg, Fe, Ni và K, Na, Li , nhóm $(OH)^-$ và đôi khi có H_2O.

Cấu trúc của silicat và alumosilicat lớp là tổ hợp của các lớp tứ diện và bát diện. Lớp một là các mạng sáu phương của các tứ diện Si - O và Al - O, trong đó có 3 ion oxi chung (Hình 12.1.h). Lớp thứ hai được tạo nên từ các ion nhôm, magiê hoặc sắt được phân bố trong vị trí có số phối trí 6: 2 ion $(OH)^-$ và ion O^{2-} của lớp tứ diện bên cạnh.



Hình 12.18. **Cấu trúc silicat và alumosilicat lớp**

a - Talc (pyrophylit) b - Muscovit (biotit)
c - Clorit d - Hydromica
đ - Serpentin (kaolinit) e - Montmorilonit

Phụ thuộc vào số lớp tứ diện và bát diện có thể chia cấu trúc của silicat và alumosilicat ra làm loại hai lớp, ba lớp và nhiều lớp (Hình 12.18). Các tập trong silicat hai lớp được tạo nên từ một lớp tứ diện và một lớp bát diện (Hình 12.18đ), đặc trưng cho khoáng vật nhóm serpentin và kaolinit. Trong silicat hai lớp, silic đôi khi không được thay thế bằng nhôm. Trong silicat và alumosilicat ba lớp, các tập được tạo nên từ hai lớp tứ diện và một lớp bát diện phân bố giữa chúng (Hình 12.18a).

Trong khoáng vật montmorilonit, khác với khoáng vật nhóm talc - pyrophylit, giữa các tập phân bố các phân tử nước (Hình 12.18e). Lượng nước giữa các tập có thể thay đổi trong giới hạn rộng, do đó chúng có tính trương phồng trong nước. Sự thay đổi khoảng cách giữa các tập có thể xảy ra khi bão hoà các chất lỏng khác như glixerin... Hiện tượng thay thế đồng hình rất đặc trưng cho nhóm này, lượng thừa điện tích âm khi $Si^{4+} \leftarrow Al^{3+}$ sẽ được trung hoà bởi ion Ca^{2+}, Na^+, K^+, được phân bố cùng với nước giữa các tập.

Trong khoáng vật thuộc nhóm mica các lớp tứ diện thường được tạo nên từ các tứ diện Si - O và Al - O. Giữa các tập ba lớp có mặt cation K^+ để trung hoà điện tích của tập (Hình 12.18b). Trong hydromica, bên cạnh K^+, giữa các tập còn có ion ocsinhia $(H_3O)^+$, phân tử nước hoặc nhóm ion $Mg(OH)^+$ (Hình 12.18d).

Đối với alumosilicat nhiều lớp có sự luân phiên tập ba lớp với lớp bát diện dạng brucit-hydragilit (Hình 12.18c), đặc trưng là clorit.

Khoáng vật có cấu trúc lớp thường tạo nên những lớp hỗn hợp đặc trưng đối với sét, gồm khoáng vật kaolinit, montmorilonit và các khoáng vật được phân biệt bởi thứ tự luân phiên và định hướng của các tập.

Dưới đây mô tả lần lượt các khoáng vật của silicat, alumosilicat lớp từ silicat hai lớp đến silicat bốn lớp.

Silicat có cấu trúc hai lớp.

Nhóm kaolinit

Kaolinit $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$

Thành phần hoá học Al_2O_3 - 39,5% ; SiO_2 - 46,5% ; H_2O - 14%.

Hệ một nghiêng. Nhóm không gian Cc. a_0 = 5,15 ; b_0 = 8,92 ; c_0 = 14,53 Å ; β = 100°12'. Ô mạng cấu trúc chứa 4 phân tử.

Cấu trúc tinh thể: Các cation Al chiếm 2/3 khoang tám mặt. Tỷ lệ Si:Al = 1:1. Phân biệt: Kaolinit - 1 tập, đickit - 2 tập, nacrit - 4 tập (Hình 12.19). Dạng tập hợp: Khối bột đặc sít, dạng đất.

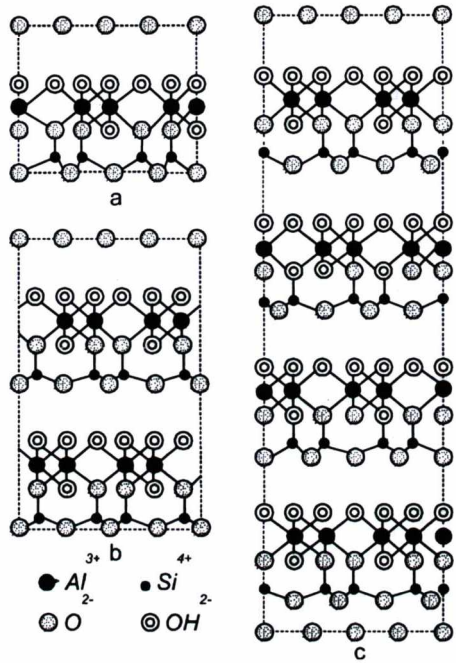
Tính chất vật lý: Màu trắng. Có các gam màu khác nhau phụ thuộc vào tạp chất. Độ cứng 1. Tỷ trọng 2,6.

Tính chất quang học: Ng = 1,560 - 1,570 ; Np = 1,533 - 1,563. Ng - Np = 0,005. 2V = -24 ÷ -50°. Khi nung nóng kaolinit mất nước (OH^-) ở khoảng nhiệt độ 600 – 700 °C. Ở nhiệt độ 900 – 1000 °C bắt đầu kết tinh mulit, đôi khi γ Al_2O_3. Ở nhiệt độ 1200 °C bắt đầu kết tinh cristobalit. Vạch rơngen chính: 7,14 - 3,57 - 1,487.

Dickit và nacrit có tính chất tương tự kaolinit.

Nguồn gốc: Kaolinit được thành tạo do phong hoá feldspar, mica và một số khoáng vật alumosilicat khác và là thành phần của sét, đá phấn, đá phiến sét. Các đá được tạo từ kaolinit gọi là kaolin.

Ứng dụng: Sét kaolinit được ứng dụng nhiều trong công nghiệp sứ gốm, giấy, cao su, vật liệu chịu lửa, màu.



Hình 12.19. **Cấu trúc tinh thể của kaolinit (a), dickit (b), nacrit (c)**

Halloysit $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8.4H_2O$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 40,9% ; Al_2O_3 - 34,7% ; H_2O - 24,4% ; chứa nhiều tạp chất Cr_2O_3, NiO, ZnO, CaO, MgO, Fe_2O_3.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng m. Ô mạng cấu trúc chứa một phân tử. Nhóm không gian Cm. a_0 = 5,15 ; b_0 = 8,9 ; c_0 = 7,2 Å. $\beta = 100^0 12'$. Khác với cấu trúc của kaolinit, giữa các tập có phân tử H_2O.

Dạng tập hợp: Dạng khối đặc sít. Dạng ống vi ẩn tinh.

Tính chất vật lý: Màu trắng. Đôi khi có ánh màu: vàng nhạt, đỏ nhạt, xanh da trời. Ánh mờ. Độ cứng 1 - 2 ; Giòn. Tỷ trọng 2 - 2,6. Chiết suất: N = 1,507 - 1,550.

Vạch rơghen chính: 10,4 - 4,41 - 1,483.

Khi nung nóng tới 60 - 140°C - halloysit mất nước giữa lớp, tới 500 - 600°C - mất nước kết tinh, tới 950 - 990°C - tương tự như kaolinit, có sự chuyển pha, tạo nên mullit.

Nguồn gốc: Halloysit thành tạo trong quá trình phong hoá các đá magma, trong môi trường axit hoặc trung tính; trong tổ hợp với kaolinit, alunit và montmorilonit.

Ứng dụng: Cùng với kaolinit, halloysit là nguyên liệu cho công nghiệp sứ, gốm.

Nhóm serpentin

Serpentin $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$: Antigorit và Crysotil

Thành phần hoá học: SiO_2- 44,1% ; MgO - 43,0% ; H_2O - 12,9% (thường 13 -17%). Có các tạp chất FeO, Fe_2O_3, NiO, Cr_2O_3.

Trong cấu trúc tinh thể của serpentin các lớp được tạo nên từ mạng sáu phương gồm các tứ diện Si - O để tạo nên tập hai lớp, trong đó ion Mg^{2+} phân bố ở vị trí khoang tám mặt, có nghĩa Mg^{2+} được bao quanh bởi 4 ion O^{2-} và 2 ion $(OH)^-$. Mối liên kết giữa các tập là mối liên kết phân tử.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng m hoặc 2/m (Antigorit). Nhóm không gian Pm hoặc P2/m. a_o= 5,30, b_o = 9,20 , c_o = 7,46. Crysotil: a_o= 5,34, b_o = 9,25 , c_o = 14,65 Å.

Dạng tập hợp: Thường tạo khối ẩn tinh đặc sít. Dạng mạch nhỏ, gồm các sợi song song (crysotil-asbestt).

Tính chất vật lý: Màu xanh vàng, xanh sẫm, trắng, vàng nhạt; ánh thuỷ tinh, mỡ. Độ cứng 2,5 - 4 ; Tỷ trọng 2,5 - 2,7.

Tính chất quang học: Ng = 1,511 - 1,571; Nm = 1,502 - 1,570; Np = 1,490 - 1,560; Ng - Np = 0,011 - 0,021.

Vạch rơngen chính: 7,16-3,588-2,52 (antigorit) ; 7,36-3,66-1,522 (crysotil).

Biến thể: Antigorit là serpentin dạng lá. Crysotil - asbestt là serpentin dạng sợi.

Nguồn gốc: Serpentin thành tạo do biến đổi olivin dưới tác dụng của nhiệt dịch lên đá siêu mafic (peridotit, dunit) và đá carbonat. Khoáng vật đi cùng với serpentin là asbestt, magnesit, cromit, magnetit, talc ...

Ứng dụng: Asbestt dùng làm vật liệu chịu lửa, cách nhiệt.

Silicat và alumosilicat có cấu trúc ba lớp

Nhóm talc - pyrophylit

Talc $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$

Thành phần hoá học: SiO_2- 63,5% ; MgO - 31,7% ; H_2O - 4,8% ; thường chứa các tạp chất FeO, Al_2O_3, NiO.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m (L_2PC). Ô mạng cấu trúc chứa 4 phân tử. Nhóm không gian C2/c. a_0 = 5,26 ; b_0 = 9,10 ; c_0 = 18,81 Å; $\beta = 100^0$; $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,578:1:2,067.

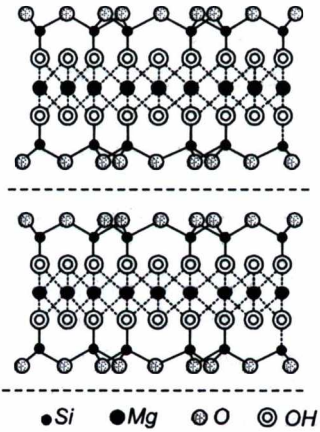
Cấu trúc của talc được tạo nên từ các tập ba lớp với mối liên kết phân tử giữa các tập. Lớp bát diện $Mg(OH)_2O_4$ phân bố giữa hai lớp tứ diện $[Si_4O_{10}]$ (Hình 12.20).

Dạng tinh thể: Dạng vảy. Thường tạo tập hợp lá, vảy, khối đặc sít.

Tính chất vật lý: Màu xanh sáng, trắng hoặc xanh xám. Ánh thuỷ tinh, xà cừ. Cát khai rất hoàn toàn {001}. Độ cứng 1. Tỷ trọng 2,8. Các lá mềm dễ bị biến dạng. Sờ tay cảm thấy mỡ.

Tính chất quang học: Ng - 1,575 - 1,590 ; Np - 1,538 - 1,545 ; Ng - Np = 0,030 - 0,050. 2V : 0 - 30^0. Vạch rơngen chính: 9,25 - 3,104 - 1,525.

Nguồn gốc: Talc được thành tạo do biến đổi nhiệt dịch của đá siêu mafic giàu magnesi, các đá carbonat magnesi và đá trầm tích silicat. Các khoáng vật đi cùng với talc là serpentin, magnesit, dolomit, actinolit, magnetit, hematit. Các loại đá phiến talc, talc - actinolit rất phổ biến.



***Hình 12.20.* Cấu trúc tinh thể của Talc**

Ứng dụng: Talc được dùng trong công nghệ làm giấy, dệt, cao su, da và công nghiệp khác. Talc còn là vật liệu chịu lửa.

Pyrophylit $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 66,7% ; Al_2O_3 - 28,3% ; H_2O - 5,0% ; và các tạp chất MgO, FeO, Fe_2O_3...

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m (L_2PC). Ô mạng cấu trúc chứa 4 phân tử. Nhóm không gian C 2/c. a_0 = 5,14 ; b_0 = 8,90 ; c_0 = 18,55 Å; $\beta = 99^0 55'$; $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,578 : 1 : 2,084.

Pyrophylit có tập hợp dạng tấm, dạng toả tia, dạng khối đặc sít. Đôi khi tạo biến thể đa hình theo các khoáng vật khác.

Tính chất vật lý: Màu trắng, xám trắng, xanh lục nhạt, đôi khi nâu nhạt do tạp chất. Cát khai rất hoàn toàn {001}. Vết vỡ không phẳng ; Giòn, mặc dù các lá có thể uốn cong. Khi sờ tay cảm thấy mỡ. Độ cứng 1. Tỷ trọng 2,6 - 2,9.

Biến thể: Agamatolit là loại pyrophylit ẩn tinh đặc sít.

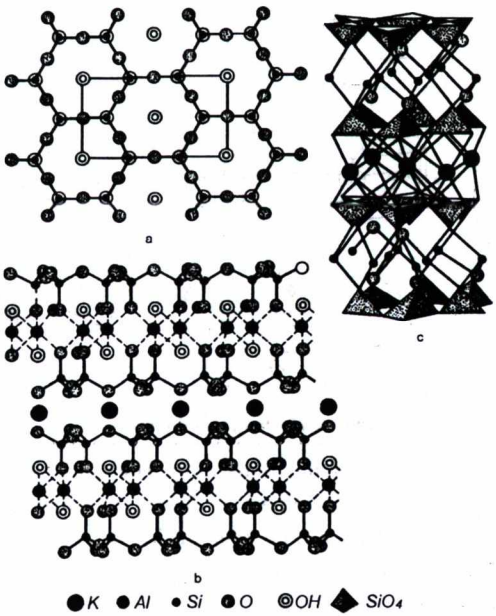
Nguồn gốc. Pyrophylit được thành tạo do biến đổi nhiệt dịch của đá chứa alumosilicat, hoặc do biến đổi kaolinit trong đá trầm tích.

Ứng dụng: Pyrophylit được ứng dụng tương tự như talc.

Nhóm mica

Mica là alumosilicat lớp của Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al và các ion kiềm, K, Li, Na.

Trong cấu trúc tinh thể của mica các tập ba lớp của anion $[SiO_4]$ được liên kết với nhau nhờ các cation của nguyên tố kiềm (Hình 12.21).



Hình 12.21. **Cấu trúc tinh thể của muscovit**
Mặt chiếu trên {001} (a), trên {100} (b)
Dạng tổng quát của cấu trúc (c)

Theo đặc tính hoá học, có thể chia mica thành 3 dãy:

1. Dãy nhôm:

   Muscovit $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$.

   Paragonit $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$.

2. Dãy manhê - sắt:

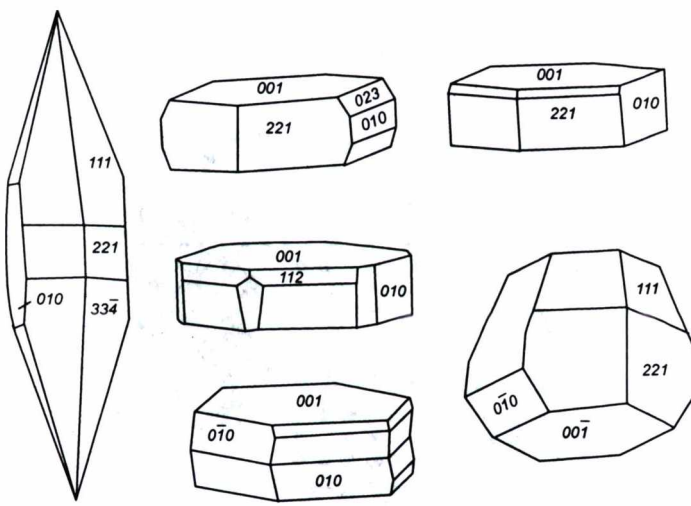
   Phlogopit - $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$.

   Biotit - $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$.

3. Dãy liti:

   Lepidolit $KLi_{1,5}Al_{1,5}[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$.

   Zinwaldit $KLi_{1,5}(Al,Fe)_{1,5}[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$.



***Hình 12.22.* Dạng tinh thể mica**

Các dãy nêu trên đều là những dãy đồng hình. Theo tính chất vật lý và hình thái các khoáng vật nhóm mica rất giống nhau. Trong tự nhiên phổ biến hơn cả là muscovit và biotit. Các khoáng vật còn lại kém phổ biến.

Các khoáng vật đều kết tinh trong hệ một nghiêng, có dạng đối xứng 2/m (L_2PC), nhóm không gian C 2/c. Tinh thể dạng tấm giả lục phương. Tập hợp dạng tấm, vảy (Hình 12.22). Phụ thuộc vào thành phần và cấu trúc, các khoáng vật nhóm mica có nhiều tính chất tương tự nhau, chỉ khác nhau chủ yếu về màu sắc.

Bảng 12.10. Đặc trưng ô mạng cấu trúc của nhóm mica

Khoáng vật	a_0	b_0	c_0	$a_0 : b_0 : c_0$	β
Muscovit	5,18	9,02	20,04	0,574 : 1 : 2,222	95°30'
Phlogopit	5,32	9,21	20,48	0,578 : 1 : 2,224	100°12'
Biotit	5,30	9,21	20,32	0,575 : 1 : 2,206	99°18'
Lepidolit	5,20	8,95	20,12	0,581 : 1 : 2,248	100°48'
Zinwaldit	5,26	9,07	20,10	0,580 : 1 : 2,216	100°00'

Muscovit $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 45,2% ; Al_2O_3 - 38,5% ; K_2O - 11,8% ; H_2O - 4,5%. Ngoài ra còn có các tạp chất BaO, Na_2O, Fe_2O_3, đôi khi MnO, CaO, Cr_2O_3, NiO, TiO_2, Li_2O, SrO, Cs_2O.

Bảng 12.11. Tính chất vật lý của khoáng vật nhóm mica

Khoáng vật	Độ cứng	Tỷ trọng	Tính chất quang học				
			Ng	Nm	Np	Ng-Np	2V
Muscovit	2-3	2,76-3,10	1,588-1,615	1,582-1,611	1,552-1,572	0,036-0,040	30-45°
Phlogopit	2-3	2,70-2,85	1,565 - 1,606		1,535-1,562	0,030-0,040	rất nhỏ
Biotit	2-3	3,02-3,12	1,60 - 1,66		1,56-1,60	0,040-0,060	5°
Lepidolit	2-3	2,8-2,9	1,555-1,577	1,555-1,56	1,53-1,54	0,025-0,028	0-50°

Tính chất vật lý: Màu nâu nhạt - nâu sẫm, xanh lục nhạt, rất ít khi có màu trắng. Cát khai hoàn toàn theo {001}. Các tấm mỏng đàn hồi, khi tách tấm muscovit trong tối thì phát sáng. Trên các tấm mỏng đôi khi có dạng hình sao 6 - 12, được tạo nên do các bao thể hình kim của rutil. Muscovit không chứa Fe có tính cách điện và chịu nhiệt.

Biến thể: Sericit là muscovit sáng màu, tinh thể nhỏ, là sản phẩn phá huỷ của alumosilicat (chủ yếu là feldspar). Fuchsit là muscovit chứa crôm có màu xanh lục tươi.

Nguồn gốc: Muscovit có nguồn gốc magma: trong đá magma xâm nhập ; có nguồn gốc biến chất: trong đá phiến kết tinh. Những tấm lớn muscovit có giá trị công nghiệp thường gặp trong pegmatit cùng với microclin, oligoclas, biotit, schorl, apatit.

Ứng dụng: Muscotvit được ứng dụng trong công nghiệp điện, radio, chế tạo dụng cụ cách điện. Những tấm muscovit lớn, trong suốt dùng làm cửa sổ cho lò luyện kim và lò hoá học. Bột muscovit dùng làm giấy chịu lửa, làm màu, vật liệu bôi trơn và săm lốp ô tô.

Phlogopit $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 38,7 - 45% ; Al_2O_3 - 10,8 - 17% ; FeO tới 9,0% ; MgO - 21,4 - 29,4% ; K_2O - 7,0 - 10,3% ; H_2O - 0,3 - 5,4%.

Trong cấu trúc tinh thể ion Mg chiếm tất cả các vị trí hình tám mặt. Các tính chất tương tự như muscovit (Bảng 12.10,12.11).

Màu nâu, nâu nhạt, phụ thuộc vào hàm lượng Fe trong khoáng vật.

Nguồn gốc: Fhlogopit có nguồn gốc biến chất tiếp xúc trao đổi ; cộng sinh với diopsit, calcit, apatit, scapolit, spinel...

Biotit $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 32,83 - 44,94% ; Al_2O_3 - 9,43 - 31,69%; Fe_2O_3 - 0,13 - 20,65%; FeO - 2,74 - 27,60%; MgO - 0,28 - 28,34% ; K_2O - 6,18 - 11,43%; F - 0 - 4,23%; H_2O - 0,89 - 4,23%. Trong thành phần biotit có các tạp chất BaO, Na_2O, Fe_2O_3, đôi khi MnO, CaO, Cr_2O_3, NiO, TiO_2, Li_2O, SrO, Cs_2O...

Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc tinh thể của phlogopit.

Màu đen. Biotit là khoáng vật phổ biến nhất trong nhóm mica.

Biến thể: Lepidomelan là khoáng vật không chứa Mg, màu đen, rất đặc trưng cho đá kiềm.

Nguồn gốc: Nguồn gốc magma: trong đá granit, pegmatit. Nguồn gốc biến chất: trong đá phiến, gneis. Trong thành phần có sắt nên biotit không có tính cách điện.

Lepidolit $KLi_{1,5}Al_{1,5}[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 46,90 - 60,06% ; Al_2O_3 -11,33 - 28,8% ; K_2O - 4,82 - 13,85% ; Li_2O - 1,23 - 5,90% ; F - 1,36 - 8,71% ; H_2O - 0,65 - 3,15%.

Đôi khi trong thành phần lepidolit có Rb^+. Trong cấu trúc tinh thể ion Li^+ chiếm vị trí hình bát diện.

Lepidolit có màu hồng, tím nhạt, đôi khi không màu. Các tấm, lá thường không phẳng, uốn cong, có dạng khối hạt nhỏ.

Nguồn gốc: Lepidolit có trong pegmatit kim loại hiếm và greisen. Trong pegmatit, lepidolit cộng sinh với spodumen, tourmalin đa sắc, beryl, thạch anh...

Ứng dụng: Nếu lepidolit phân bố tập trung sẽ là nguồn quặng Li^+.

Nhóm hydromica

Hydromica là loại alumosilicat lớp, là khoáng vật trung gian giữa mica, clorit, khoáng vật sét. Trong cấu trúc tinh thể của hydromica thiếu hụt ion kali, vì K được thay thế bằng phân tử H_2O và ion $(H_3O)^+$ hoặc ion $Mg(OH)^+$.

Trong nhóm này có các khoáng vật:

Hydromuscovit $(K,H_3O)Al_2[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_2.nH_2O$.

Hydrobiotit $(K,H_3O)(Mg,Fe)_3[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_2.nH_2O$.

Glauconit $(K,H_3O)(Fe^{3+},Al,Fe^{2+},Mg)_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2.nH_2O$.

Vermiculit $(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+})_3[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_2.4H_2O$.

Vermiculit có thể tách riêng thành một nhóm độc lập, cũng có thể ghép vào với nhóm hydromica do có những nét tương đồng về cấu trúc.

Các khoáng vật nhóm hydromica đều kết tinh ở hệ một nghiêng.

Thành phần hoá học phức tạp, không cố định.

Hình thái giống mica, nhưng các lá không đàn hồi. Dạng vi tinh, tập hợp vảy, ẩn tinh.

Hydromuscovit và hydrobiotit có các tính chất tương tự các khoáng vật nhóm mica. Thường có mặt trong vỏ phong hoá.

Glauconit $(K,H_3O)(Fe^{3+},Al,Fe^{2+},Mg^{2+})_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2.nH_2O$, chứa 4,0 - 9,5% K_2O

Hệ một nghiêng. $a_o = 5,24$, $b_o = 9,07$, $c_o = 20,03$. Vạch rơngen chính: 2,580 – 1,505 – 1,300.

Cấu trúc tinh thể chiếm vị trí trung gian giữa mica và montmorilonit.

Glauconit thường có dạng đất, trong đá trầm tích có dạng hạt không đều đặc biệt trong cát, trong đất sét, đá sét - carbonat. Trong đá trầm tích glauconit đóng vai trò ximăng. Màu xanh với các gam màu khác nhau.

Nguồn gốc: Glauconit có nguồn gốc trầm tích - được thành tạo trong biển, đại dương, có sự tham gia của sinh vật, glauconit còn có trong đất.

Ứng dụng: Glauconit được dùng làm phân kali, làm màu xanh, đồng thời dùng làm sạch nước.

Vermiculit $(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+})_3[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_2.4H_2O$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 34 -42%, MgO - 14 - 25%, Al_2O_3 - 10 - 17%, Fe_2O_3 - 3 - 17%, FeO - 1 -3%, H_2O - 8 -18%, K_2O tới 5% và NiO tới 11%.

Hệ một nghiêng. Trong cấu trúc tinh thể, giữa các tập phân bố ion $[Mg(OH)]^+$, giữa các tập phân bố hai lớp phân tử nước ; Độ bền vững của chúng liên quan với sự có mặt các cation trao đổi.

Dạng tập hợp vảy, ẩn tinh ; tinh thể dạng tấm, giống muscovit, biotit.

Tính chất vật lý: Màu vàng hoặc vàng đồng nâu. Ánh xà cừ, mỡ, mờ. Cát khai hoàn toàn theo {001}. Độ cứng 1. Tỷ trọng 2,4 - 2,7. Khi nung nóng, các lớp nở ra, các vảy khoáng vật tăng lên theo trục c tới 20 - 30 lần. Do đó tính cách nhiệt cao.

Tính chất quang học: Ng = 1,545 - 1,585 . Np = 1,525 - 1,560.

Ng - Np = 0,020 - 0,030. Góc 2V nhỏ.

Vạch rơngen chính: 13,4 - 3,537 - 2,366.

Nguồn gốc: Vermiculit được thành tạo trong quá trình biến đổi nhiệt dịch các khoáng vật biotit, phlogopit ..., hoặc do phong hoá biotit.

Ứng dụng: Vermiculit làm vật liệu cách nhiệt, cách âm và bôi trơn.

Nhóm montmorilonit

Nhóm montmorilonit gồm các khoáng vật montmorilonit - beidelit ; Đây là hai khoáng vật của dãy đồng hình. Các khoáng vật nontronit, crysocola là những biến thể của montmorilonit.

Montmorilonit $(Al,Mg)_2[Si_4O_{10}](OH)_2.nH_2O$

Beidelit $(K,H_3O)Al_2[AlSi_3O_{10}].nH_2O$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 35,95 - 53,95% ; MgO - 2,23 - 25,89% ; Al_2O_3 - 0,14 - 29,90% ; Fe_2O_3 - 0,03 - 29,0% ; H_2O - 11,96 - 26,0%. Ngoài ra còn có ZnO, FeO, Cr_2O_3, CaO, NiO, CuO, Na_2O, K_2O, Li_2O ...

Hệ tinh thể: một nghiêng hoặc thoi.

Thông số ô mạng: $a_0 = 5,17$; $b_0 = 8,094$; $c_0 = 9,95$ Å - 15,2 ; $\beta \approx 99^0 55'$ (khi nung nóng tới 400^0C , thông số c_0 giảm tới 9,6 ; ngược lại, khi làm lạnh, có thể tăng tới 28,4A^0).

Cấu trúc tinh thể ba lớp. Trong mỗi tập, lớp hình bát diện với Al^{3+} và Mg^{2+} phân bố giữa các mạng sáu phương của các tứ diện $[SiO_4]$. Các tập liên kết với nhau bởi mối liên kết phân tử yếu. Giữa các tập phân bố các phần tử nước hấp phụ.

Montmorilonit có trong thành phần của sét bentonit, đặc điểm nổi bật của chúng là tính trương phồng khi có nước.

Tính chất vật lý: Màu trắng, hồng xám. Ánh mờ. Độ cứng 1.

Nguồn gốc: Montmorilonit được thành tạo do phong hoá đá phun trào (tuf) và do lắng đọng trầm tích.

Ứng dụng: Montmorilonit được dùng làm trắng vật liệu trong kỹ nghệ dệt, dùng làm dung dịch khoan.

Nontronit $(Fe,Al)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2.4H_2O$

Thành phần không cố định, thường chứa ion Na^+ và Ni, Ca^{2+}. Cấu trúc tương tự như cấu trúc của montmorilonit. Thường có dạng đất.

Tính chất vật lý: Màu xanh xám và vàng xanh. Ánh mờ. Độ cứng gần 2.

Nguồn gốc: Nontronit được thành tạo trong vỏ phong hoá của đá siêu mafic.

Ứng dụng: Nontronit giàu nickel là nguồn quặng nickel.

Crysocola $Cu_4[Si_4O_{10}](OH)_2.4H_2O$

Crysocola là khoáng vật ẩn tinh ; thường có dạng khối ẩn tinh, dạng cành cây...

Tính chất vật lý: Màu xanh da trời hoặc xanh lục nhạt. Ánh thuỷ tinh. Độ cứng 2 - 3. Tỷ trọng 2,0 - 2,3.

Nguồn gốc: Crysocola là khoáng vật điển hình trong đới oxi hoá của mỏ đồng và mỏ quặng khác, chứa khoáng vật sulfua đồng. Gặp cùng với malachit, azurit, cuprit, đồng tự sinh, thạch cao, opal, hydroxit sắt.

Ứng dụng: Crysocola thường là dấu hiệu tìm kiếm quặng đồng.

Silicat và alumosilicat có cấu trúc nhiều lớp

Nhóm clorit

Trong nhóm clorit bao gồm các khoáng vật alumosilicat lớp của Mg, Fe, Al, đôi khi cả Cr và Ni. Nhìn chung, về tính chất, nhóm clorit gần giống với mica.

Trong cấu trúc tinh thể của phần lớn clorit các tập ba lớp kiểu talc $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ luân phiên với kiểu brucit $Mg(OH)_2$.

Thành phần clorit phức tạp do sự thay thế đồng hình của các nguyên tố chính:

$Mg^{2+} \leftrightharpoons Fe^{2+} \leftrightharpoons Mn^{2+} \leftrightharpoons Ni^{2+}$, $Al^{3+} \leftrightharpoons Fe^{3+} \leftrightharpoons Cr^{3+}$; đồng thời $Si + Mg \leftrightharpoons Al_2$ và $Mg_3 \leftrightharpoons Al_2$, trong tập ba lớp và cả trong lớp của hình bát diện.

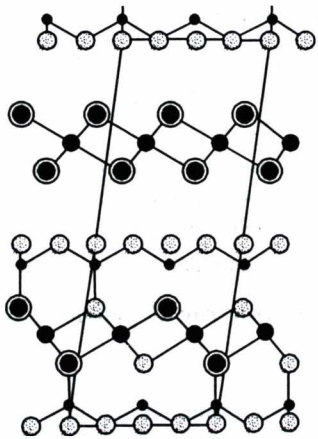
Clorit còn tạo nên những khoáng vật lớp hỗn hợp, đặc trưng bởi sự thay đổi thành phần của các tập nhiều lớp.

Hệ một nghiêng. Clorit thường có dạng tập hợp lá, vảy, khối đặc sít, đối với một số khoáng vật, đặc trưng bởi tập hợp ẩn tinh và trứng cá. Màu clorit xanh lục với sắc màu khác nhau tới đen xanh, đôi khi trắng và vàng nhạt. Cát khai theo {001} rất hoàn toàn. Các lá dẻo, nhưng không đàn hồi. Độ cứng 2 - 3 ; Tỷ trọng 2,6 - 2,9. Nếu không sử dụng phương pháp nhiệt, rơngen, tính chất vật lý, phân tích hoá thì không phân biệt được clorit magnesi hoặc clorit sắt.

Trong tự nhiên phổ biến hơn cả là clorit Mg - Fe.

1. Penin $(Mg,Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$.
2. Clinoclor $(Mg,Fe)_{4,75}Al_{1,25}[Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}](OH)_8$.
3. Proclorit $(Mg,Fe)_{4,5}Al_{1,5}[Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}](OH)_8$.
4. Chamosit $Fe_4^{2+}Al[AlSi_3O_{10}](OH)_6.nH_2O$.
5. Thuringit $Fe_{3,5}(Al,Fe)_{1,5}[Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}](OH)_6.nH_2O$.

Trong đó, penin và chamosit là 2 khoáng vật của nhóm clorit phổ biến trong tự nhiên hơn cả. Tuy nhiên rất khó phân biệt chúng.



Hình 12.23. **Cấu trúc tinh thể clorit. Hình chiếu trên mặt {100}**

Penin $(Mg,Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 29,8 - 33,7% ; MgO - 17,4 - 35,9% ; FeO - 0,7 - 17,4%; Al_2O_3 - 13,8 - 21,3% ; Fe_2O_3 - 0,0 - 5,7% ; H_2O - 11,5 - 14,6%.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m (L_2PC). Nhóm không gian C2/c. Ô mạng cấu trúc chứa 4 phân tử. a_0 = 5,2 - 5,3 ; b_0 = 9,2 - 9,3 ; c_0 = 28,6 Å. $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,570 : 1 : 3,076. $\beta = 96^0 50'$.

Dạng tập hợp: Penin thường có dạng vảy, dạng tấm. Trong các lỗ hổng penin có tinh thể dạng tấm.

Tính chất vật lý: Màu xanh lục. Loại penin có chứa Cr, có màu hồng tím. Ánh xà cừ trên mặt cát khai. Cát khai hoàn toàn theo {001}. Độ cứng 2 - 2,5. Dẻo nhưng không đàn hồi. Tỷ trọng 2,6 - 2,85.

Tính chất quang học: Hai trục dương . Ng = Nm = 1,57 - 1,58 ; Np = 1,57 ; Ng - Np = 0,0 - 0,01.

Vạch rơngen chính: 4,795 - 3,585 - 2,538.

Hoà tan trong axit H_2SO_4.

Nguồn gốc: Penin rất phổ biến trong tự nhiên và là khoáng vật tạo đá chính của một số đá biến chất như đá phiến tan - clorit, sericit - thạch anh - clorit, clorit - actimolit ... Clorit được thành tạo do biến đổi hornblend và biotit. Sự có mặt clorit chỉ

ra rằng có tác dụng của nhiệt dịch nhiệt độ thấp lên các đá chứa silicat Mg và Fe. Ngoài ra, clorit (penin) thường thành tạo trong các mạch kiểu anpi.

Chamosit $Fe_4Al[AlSi_3O_{10}](OH)_6.nH_2O$

Chamosit là một trong những khoáng vật phổ biến của clorit sắt.

Thành phần hoá học: SiO_2 - 22,8 - 29 % ; Al_2O_3 - 13 - 20,1% ; FeO - 34,3 - 42,3% ; Fe_2O_3 - 0,6% ; H_2O - 10 - 13%. Ngoài ra còn có các tạp chất MgO, CaO, TiO_2.

Hệ một nghiêng.

Tập hợp dạng trứng cá ; thường là xi măng trong cát kết.

Tính chất vật lý: Màu xanh đen, đen. Màu vết vạch xanh xám. Ánh mờ hoặc thuỷ tinh. Độ cứng 3. Tỷ trọng 3,03 - 3,40.

Tính chất quang học: hai trục âm. Nm = 1,62 - 1,66. Ng - Np = 0,010 - 0,012.

Vạch rơngen chính: 6,93 - 4,63 - 3,59. Hoà tan trong axit HCl, tạo keo SiO_2.

Nguồn gốc: Chamosit có nguồn gốc trầm tích và trầm tích biến chất, trong điều kiện khử, cộng sinh với sulfua sắt và siđerit.

Ứng dụng: Những lớp chamosit dầy được coi là quặng sắt.

3.8. Silicat và alumosilicat có cấu trúc khung

Đặc trưng cho silicat có cấu trúc khung là nhóm thạch anh. Các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ liên kết với nhau qua bốn đỉnh oxi và phát triển đều theo ba hướng không gian. Trong thành phần của alumosilicat khung, ngoài silic và nhôm còn có các cation với kích thước lớn như: Na, K, Ca, hiếm hơn là Ba, Sr, Cs. Những nguyên tố này chiếm các lỗ hổng lớn trong cấu trúc và có số phối trí 8 hoặc 9. Đôi khi có Fe^{3+} và Ti, thay thế vị trí Al hoặc Si. Ngoài oxi, trong thành phần alumosilicat còn có các anion phụ $(OH)^-$, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} hoặc S^{2-}.

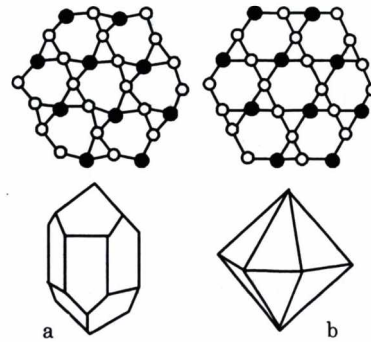
Trong alumosilicat khung ion Al chiếm vị trí của Si trong tứ diện tạo nên điện tích âm trong gốc anion bằng với số lượng ion Al. Giới hạn thay thế ion Al cho vị trí ion Si phụ thuộc vào tổng số lượng tứ diện trong cấu trúc khung. Công thức chung của gốc anion $[Al_pSi_{n-p}O_{2n}]^{p-}$. Lượng Al thay thế Si không quá 1/2, có nghĩa là $p \leq n/2$. Điện tích âm của gốc anion bằng p. Có thể phân biệt các gốc anion $[AlSiO_4]^-$, $[AlSi_2O_6]^-$, $[AlSi_3O_8]$, $[Al_2Si_2O_6]^{2-}$, $[AlSi_4O_{10}]^-$, $[Al_2Si_3O_{10}]^{2-}$...

Thạch anh SiO_2

Cấu trúc tinh thể của thạch anh là loại cấu trúc khung được tạo nên từ các tứ diện silic - oxi. Mỗi một tứ diện có các đỉnh chung với 4 tứ diện bên cạnh. Các biến thể SiO_2 phân biệt với nhau bởi sự phân bố bốn mặt $[SiO_4]$ (Hình 12.24).

Mỗi biến thể được đặc trưng bởi những giới hạn nhất định về độ bền vững nhiệt (Bảng 12.12).

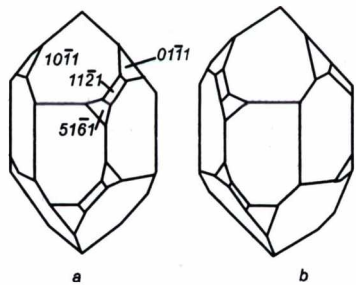
α-thạch anh chủ yếu tạo khối đặc sít và tập hợp hạt, thường gặp ở dạng tinh thể đẹp, tạo nên các tinh đám. Các tinh thể thường có dạng lăng trụ kéo dài, tháp đôi, ba phương, lăng trụ với hình mặt thoi trái và phải (Hình 12.25). Những vết khía ngang trên mặt lăng trụ rất đặc trưng.



Hình 12.24. **Cấu trúc α-thạch anh (a) β-thạch anh (b)**

β - thạch anh thường có dạng tháp đôi sáu phương đều đặn, kích thước từ 3 - 5 đến 20mm, trong đá phun trào axit - liparit. Trong granit và pegmatit thường gặp giả hình của α-thạch anh theo β-thạch anh.

Dưới áp suất cao, bằng phương pháp nhân tạo đã thu được biến thể SiO_2 đặc sít có tên là coexit với tỷ trọng 2,93 và stishovit gần giống rutil (với tỷ trọng 4,35).



Hình 12.25. **Tinh thể thạch anh phải (a), trái (b)**

Bảng 12.12. **Tính bền vững nhiệt của các biến thể SiO_2**

Các biến thể	Nhiệt độ bền vững (°C)	Hệ
Thạch anh nhiệt độ thấp (α - thạch anh)	573	Ba phương
Thạch anh nhiệt độ cao (β - thạch anh)	573 - 870	Sáu phương
Tridymit	870 - 1470	Sáu phương
Cristobalit	1470 - 1710	Lập phương
Trên 1710°C SiO_2 ở trạng thái nóng chảy	1710	

Trong tự nhiên phổ biến hơn cả là α - thạch anh.

Hệ ba phương. Dạng đối xứng 32. Nhóm không gian $P3_221$ hoặc $P3_121$. $a_o = 4,91$. $c_o = 5,41$ Å.

Tính chất vật lý: Màu trắng, xám hồng. Ánh thuỷ tinh trên mặt và ánh mỡ trên mảnh vỡ. Không có cát khai. Đôi khi có cát khai không hoàn toàn theo hình mặt thoi và lăng trụ. Vết vỡ vỏ sò. Độ cứng 7. Tỷ trọng 2,65. Thạch anh có tính chất áp điện. Thạch anh "trái" và "phải" phân biệt với nhau bởi hướng xoay mặt phân cực ánh sáng. Loại thạch anh trong suốt cho tia hồng ngoại và tử ngoại đi qua.

Tính chất quang học: Ng = 1,553 ; Np = 1,544 ; Ng - Np = 0,009.

Vạch rơngen chính: 3,34 - 1,813 - 1,539.

Các biến thể theo màu sắc: Thạch anh có các biến thể sau đây: Phalê - trong suốt, có dạng tinh thể đẹp, có trong các mạch anpi nhiệt độ thấp và trong một số loại pegmatit.

Amethyst - màu tím, thành tạo trong các mạch nhiệt dịch nhiệt độ thấp.

Thạch anh màu hồng - Thường có màu hồng nhạt, đặc trưng đối với những phần giữa của một số mạch pegmatit.

Thạch anh ám khói - Màu nâu, trong suốt, thành tạo trong mạch nhiệt dịch nhiệt độ thấp.

Morion - Thạch anh màu đen, có trong mạch pegmatit và greisen cùng với orthoclas, albit, topaz, beryl.

Thạch anh màu xanh - Prase ; màu của prase liên quan với tạp chất cơ học actinolit hoặc clorit.

Aventurin - có màu đỏ, vàng hoặc nâu đỏ do có tạp chất mica và hematit. Chalcedon là biến thể thạch anh ẩn tinh. Biến thể này có tập hợp dạng thận, dạng bướu, lấp đầy các kết hạch, hạch nhân, các hốc. Chalcedon không trong suốt nhưng thấu quang, ánh mờ. Phổ biến hơn cả là chalcedon màu xám hoặc màu xám - xanh da trời.

Có nhiều biến thể chalcedon được phân biệt theo màu sắc, vân hoa và sự phân bố. Trong số các biến thể chalcedon thấu quang và màu sắc đồng nhất có thể phân biệt: Serdolik - có màu đỏ, vàng da cam. Agat là biến thể chalcedon có màu phân lớp. Jaspis là biến thể chalcedon có nhiều màu và nhiều tạp chất của các khoáng vật khác.

Nguồn gốc: Thạch anh có nguồn gốc khác nhau. Thạch anh có nguồn gốc magma. Trong granit thạch anh thường có dạng hạt không đều đặn. Trong granit và pegmatit thạch anh cùng với feldspar là khoáng vật tạo đá. Trong các thành tạo nhiệt dịch, thạch anh là khoáng vật dạng mạch phổ biến nhất.

Thạch anh là khoáng vật bền vững trong quá trình phong hoá, không bị phá huỷ bằng con đường hoá học. Thạch anh trong đá chịu tác dụng phá huỷ cơ học sẽ được lắng đọng lại trong mỏ sa khoáng, tạo nên cát thạch anh. Trong quá trình biến chất, cát thạch anh chuyển thành quarzit. Thạch anh được thành tạo cùng với nhiều khoáng vật, nhưng không cộng sinh với nephelin, olivin, cromit và một số khoáng vật khác nghèo oxit silic của đá magma.

Sự thành tạo chalcedon liên quan tới quá trình nhiệt dịch nhiệt độ thấp, cùng với hoạt động núi lửa. Chalcedon và các biến thể của nó được thành tạo trong các khe nứt, lỗ hổng của dung nham đông cứng, trong đá phun trào.

Chalcedon có nguồn gốc ngoại sinh thường có dạng kết hạch, dạng bướu trong các tầng trầm tích.

Ứng dụng: Phalê được ứng dụng trong công nghệ rađio và quang học. Amethyst, thạch anh ám khói, chalcedon, mã não, jaspis được dùng trong kỹ nghệ đồ trang sức, đá quý. Cát thạch anh tinh khiết được sử dụng trong công nghệ thuỷ tinh. Cát kết và quarzit là vật liệu xây dựng.

Opal $SiO_2.nH_2O$

Opal tồn tại ở dạng vô định hình, dạng khối thuỷ tinh, có vết vỡ vỏ sò.

Màu trắng, xám, đôi khi có tia đỏ, nâu, xanh ngọc. Opal nửa trong suốt, có mầu sắc đẹp - mầu đỏ, xanh da trời, là loại đá quí. Ánh thuỷ tinh, mờ. Độ cứng 5,5. Tỷ trọng 1,9 - 2,3.

Nguồn gốc: Opal là khoáng vật điển hình của vỏ phong hoá, nhưng cũng có thể có nguồn gốc nhiệt dịch. Opal được thành tạo trong các đá phun trào, tạo các ổ; Opal còn được thành tạo trong quá trình greisen. Một lượng lớn opal được thành tạo bằng con đường sinh học, trong quá trình hoạt động của sinh vật có xương là chất silic (diatomit, trepel).

Ứng dụng: Opal có mầu sắc đẹp được coi như đá quí. Diatomit, trepel được sử dụng trong xây dựng, trong công nghiệp ...

Alumosilicat với gốc anion $[AlSiO_4]$ (Feldspatid)

Feldspatid là alumosilicat khung chứa ion Na^+ và K^+, gần thành phần feldspar, nhưng khác bởi lượng silic thấp và lượng kiềm cao.

Nephelin - $KNa_3[AlSiO_4]_4$. Hoặc $(Na, K)[AlSiO_4]$

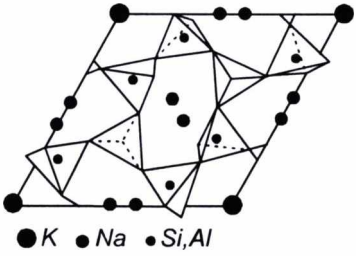
Thành phần hoá học: SiO_2 - 44,0 %, Na_2O tới 17% ; K_2O tới 11%, Al_2O_3 tới 34,6%, chứa các tạp chất Rb, Ga, Be ...

Trong cấu trúc tinh thể (Hình 12.26), các tứ diện Si-O và Al-O tạo nên khung với tỷ lệ Al : Si = 1 : 1. Các cation K, Na phân bố trong các lỗ hổng lớn với số phối trí là 9(K) và 8(Na).

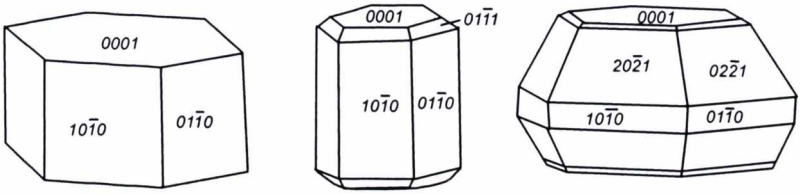
Hệ sáu phương. Dạng đối xứng 6. Ô mạng cấu trúc chứa 2 phân tử. a_0 = 10,01 ; c_0 = 8,41 Å. $a_0 : c_0$ = 1 : 0,840. Nhóm không gian $P6_3$.

Dạng tinh thể: Nephelin thường có dạng hạt, dạng khối đặc sít. Rất hiếm gặp dạng tinh thể. Tinh thể nhỏ, lăng trụ ngắn (Hình 12.27).

Tính chất vật lý: Nephelin không màu, nhưng thường có màu xám trắng, xám với ánh vàng, nâu hồng, đỏ, xanh. Ánh mỡ, thuỷ tinh. Không có cát khai. Vết vỡ không phẳng, vỏ sò. Độ cứng 5 - 6. Giòn. Tỷ trọng 2,6.



Hình 12.26. **Cấu trúc tinh thể nephelin**



Hình 12.27. **Dạng tinh thể nephelin**

Tính chất quang học: Một trục, âm. Ng = 1,532 - 1,547 ; Np = 1,529 - 1,542 ; Ng - Np = 0,003 - 0,005.

Vạch rơngen chính: 3,001 - 2,338 - 1,553 .

Hoà tan trong axit, tạo SiO_2 ở dạng keo.

Biến thể eleolit là nephelin tinh thể lớn, ánh mỡ, màu đỏ thịt.

Nguồn gốc. Nguồn gốc magma, có trong các loại đá nghèo silic, giàu Na (trong syenit nephelin, pegmatit kiềm), trong tổ hợp với apatit, aerigin, feldspar, biotit, ilmenit, titanit, zircon và những khoáng vật khác của đá kiềm. Không bao giờ gặp cùng với thạch anh.

Sản phẩm biến đổi nhiệt dịch của nephelin là albit, cancrinit, sodalit và zeolit. Trong điều kiện ngoại sinh dễ bị phá huỷ, thay thế bằng spreustein.

Ứng dụng: Nephelin có thể coi là quặng nhôm. Từ nephelin có thể sản xuất soda, potash, đồng thời lấy các kim loại kiềm hiếm và gali..

Cancrinit $Na_6Ca_2[AlSiO_4]_6[CO_3, SO_4].(OH)_2$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 33,7 - 34,7% ; Al_2O_3 - 29,0 - 29,44% ; Na_2O - 15,6 - 18,9% ; CaO - 1,2 - 4,2% ; K_2O - 1,4 - 5,1%, CO_2 - 0,3 - 6,3%, SO_3 - 4,6 - 6,2% ; H_2O - 3,9 - 7, 6%.

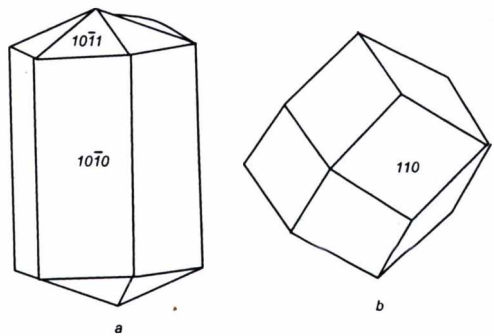
Hệ sáu phương. Dạng đối xứng 6/mmm (L_66L_27PC). Nhóm không gian $P6_3/mmm$. Ô mạng cấu trúc chứa một phân tử. a_0 = 12,63 – 12,78; c_0 = 5,11 - 5,19 Å. $a_0 : c_0$ = 1 : 0,405. Dạng tinh thể: Dạng lăng trụ, nhưng rất hiếm. Thường gặp dạng tập hợp hạt đặc sít.

Tính chất vật lý: Màu của cancrinit trắng, xanh da trời, xanh lam, hồng đỏ. Cát khai rất hoàn toàn theo $\{10\bar{1}0\}$. Độ cứng 5 – 5,5. Tỷ trọng 2,42 – 2,48.

Tính chất quang học: Một trục, âm. Ng = 1,515 - 1,524 ; Np = 1,491 - 1,502. Ng - Np = 0,023 - 0,024.

Biến thể: Wischnevit là cancrinit chứa $[SO_2]^{2-}$ có màu xanh da trời.

Nguồn gốc: Cancrinit có nguồn gốc magma, có trong đá kiềm, pegmatit. Đôi khi có nguồn gốc thay thế trao đổi, do nephelin biến đổi.



Hình 12.28. **Dạng tinh thể cancrinit (a), sodalit (b)**

Sodalit $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$

Thành phần hoá học: SiO_2 - 37,1 %, Al_2O_3 - 31,7 %, Na_2O - 25,5 %, Cl - 7,30 %. Trong thành phần sodalit chứa cả K, Fe^{3+}, $[CO_3]^{2-}$, $(OH)^-$, đôi khi $[MoO_4]^{2-}$.

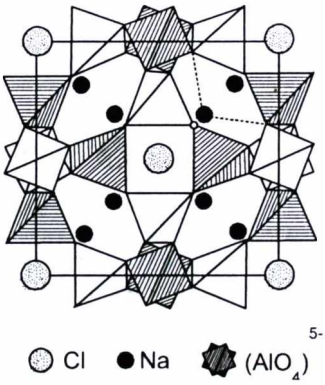
Trong cấu trúc tinh thể sodalit (Hình 12.29) khung được tạo nên từ vòng 4 và 6 tứ diện của Al-O và Si-O. Trong lỗ hổng lớn, phân bố các anion phụ được bao quanh bởi các cation Na hoặc Ca.

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3m, hoặc $\bar{4}3m$. Nhóm không gian $P\bar{4}3m$. a_0 = 8,83 – 8,91. Hiếm khi gặp tinh thể ở dạng hình mặt thoi {110}. Thường ở dạng tập hợp hạt, thay thế nephelin ; Hiếm hơn là dạng hạt không đều trong đá phun trào.

Tính chất vật lý: Màu trắng, trong tấm nhỏ không màu, xanh lục nhạt, xanh da trời, đôi khi có màu hồng. Cát khai trung bình theo {110}. Vết vỡ không phẳng. Giòn. Độ cứng 5,5 - 6. Tỷ trọng 2,1 - 2,4. Phát quang dưới tác dụng của tia tử ngoại. Dễ hoà tan trong HCl. Vạch rơgen chính: 3,64 – 2,58 – 2,10.

Biến thể: Hackmanit là sodalit chứa lưu huỳnh, có màu hồng, không bền dưới ánh sáng thường và chuyển thành màu xanh lục, phát quang với màu vàng da cam.

Nguồn gốc: Trong tro núi lửa có dạng hạt. Trong đá kiềm và pegmatit cùng với nephelin, aegirin, microclin, arfvedsonit, sphen, eudialyt. Trong quá trình thay thế trao đổi, sodalit được thành tạo từ nephelin.



Hình 12.29. **Cấu trúc tinh thể của sodalit. Hình chiếu trên mặt (001)**

Lazurit $Na_6Ca_2[AlSiO_4]_6(SO_4,S,Cl_2)$.

Thành phần hoá học: SiO_2 - 38,7 %, Al_2O_3 - 32,9 %, Na_2O - 26,7 %, lượng nhỏ CaO. Cấu trúc tinh thể tương tự cấu trúc của sodalit.

Hệ lập phương. Dạng đối xứng m3m hoặc $\bar{4}$3m. Nhóm không gian $P\bar{4}3m$. a_o = 9,08 Å. Hiếm gặp tinh thể, thường ở dạng tập hợp hạt.

Tính chất vật lý: Màu xanh nước biển sẫm đến tím xanh. Cát khai trung bình. Vết vỡ không phẳng. Độ cứng 5,5. Tỷ trọng 2,3 - 2,4. Vạch rơngen chính: 3,74 – 2,99 – 2,53 . Hoà tan trong HCl.

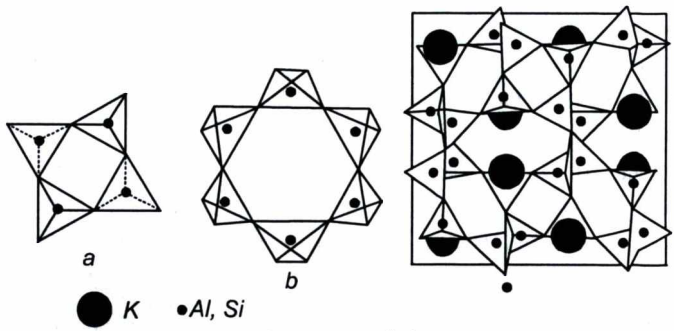
Nguồn gốc: Có nguồn gốc thay thế trao đổi ; Trong skarn giàu magiê cùng với phlogopit, diopsit, forsterit, calcit, pyrit.

Alumosilicat với gốc anion $[AlSi_2O_6]^-$

Leucit $K[AlSi_2O_6]$

Thành phần hoá học: SiO_2- 55,0 %, Al_2O_3- 23,5 %, K_2O - 21,5 %. Trong thành phần leucit có Na, Ca, Ti...

Trong cấu trúc tinh thể của leucit (Hình 12.30) khung được tạo nên từ vòng 4 và 6 tứ diện Al-O và Si-O. Ion K có số phối trí 12, phân bố trong kênh được tạo nên bởi vòng sáu phương.



Hình 12.30. **Cấu trúc tinh thể của leucit: vòng 4 tứ diện (a); vòng 6 tứ diện (b). Hình chiếu trên 001.**

Biến thể nhiệt độ cao (lập phương) được phân biệt bởi tính đối xứng cao của vòng sáu phương và sự phân bố ion K trong trung tâm của kênh. Ở 660 °C leucit sẽ chuyển sang biến thể nhiệt độ thấp cùng với sự giảm tính đối xứng xuống của hệ bốn phương và xuất hiện song tinh đa hợp.

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng 4/m. Nhóm không gian $I4_1/a$ (dưới 605 °C). a_o=13,04, c_o= 13,85 Å. Ở nhiệt độ 605 °C, nhóm không gian Ia3d, a_o = 13,43. Thường ở dạng tinh thể đẳng thước.

Tính chất vật lý: Màu trắng, xám tro. Ánh thuỷ tinh. Không có cát khai. Độ cứng 5,5 - 6. Tỷ trọng 2,5. Ng = 1,509, Np = 1,508. Vạch rơnge n chính: 5,39 – 3,44 – 2,27.

Nguồn gốc: Leucit là khoáng vật của đá phun trào trẻ, gặp trong dung nham núi lửa, tuf, tro núi lửa. Leucit được thành tạo do sự nguội lạnh dung nham giàu kali, nghèo silic vì vậy không bao giờ gặp cùng với thạch anh.

Ứng dụng: Nếu trong đá giàu leucit thì có thể là nguồn khai thác nhôm và làm phân kali.

Analcim $Na[AlSi_2O_6].H_2O$

Thành phần hoá học: SiO_2- 54,47 %, Al_2O_3- 23,29 %, Na_2O - 14,07 %.

Trong thành phần analcim lượng thừa Si ít, có tạp chất Ca và K, đôi khi Mg. Trong cấu trúc tinh thể, ion Na chiếm lỗ hổng nhỏ có tiết diện vuông (khuyết tật - điểm trống trong leucit), còn trong lổ hổng lớn (vị trí của ion K trong leucit) phân bố các phân tử nước. Analcim có hai biến thể phân biệt bởi độ trật tự của Al và Si.

Hệ giả lập phương. Dạng đối xứng m3m. Nhóm không gian Ia3d. a_o = 13,71 (ở nhiệt độ cao). Analcim thường có dạng tinh thể không đều, thường tạo nên tinh đám.

Tính chất vật lý: Màu trắng, xám sáng, đôi khi có màu hồng đỏ hoặc xanh lục nhạt do bao thể của khoáng vật khác. Ánh thuỷ tinh. Không có cát khai. Vết vỡ không phẳng. Độ cứng 5 - 5,5. Tỷ trọng 2,3. N = 1,489 – 1,479. Vạch rơngen chính: 5,61 – 3,43 – 2,93 .

Nguồn gốc: Nguồn gốc magma, tạo các hạt trong đá trung tính, đá kiềm, lấp đầy các lỗ hổng trong basalt. Analcim còn là sản phẩm của biến đổi nhiệt dịch, phân bố trong đá núi lửa trung tính và bazơ. Analcim còn thành tạo trong đá trầm tích.

Polucit $Cs_{1-n}Na_n[AlSi_2O_6].nH_2O$

Thành phần hoá học: SiO_2- 46,4 %, Al_2O_3- 16,3 %, Cs_2O - 32 %, Na_2O - 2,8 %, H_2O - 2,5 %. Trong thành phần polucit thường chứa một lượng thừa Si, ion K, Rb.

Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc của analcim và leucit. Ion Na^+ chiếm lỗ hổng nhỏ giống như trong analcim, còn cation Cs chiếm các lỗ hổng lớn giống ion K trong leucit. Trong các lỗ hổng lớn chứa cả H_2O. Polucit cũng có hai biến thể được phân biệt bởi độ trật tự của các ion Al và Si.

Hệ giả lập phương. Dạng đối xứng m3m. Nhóm không gian Ia3d. a_o = 13,74. Polucit thường có tập hợp dạng hạt, dạng đặc sít, đôi khi giả hình theo spodumen và các khoáng vật chứa liti. Rất hiếm khi gặp dạng tinh thể.

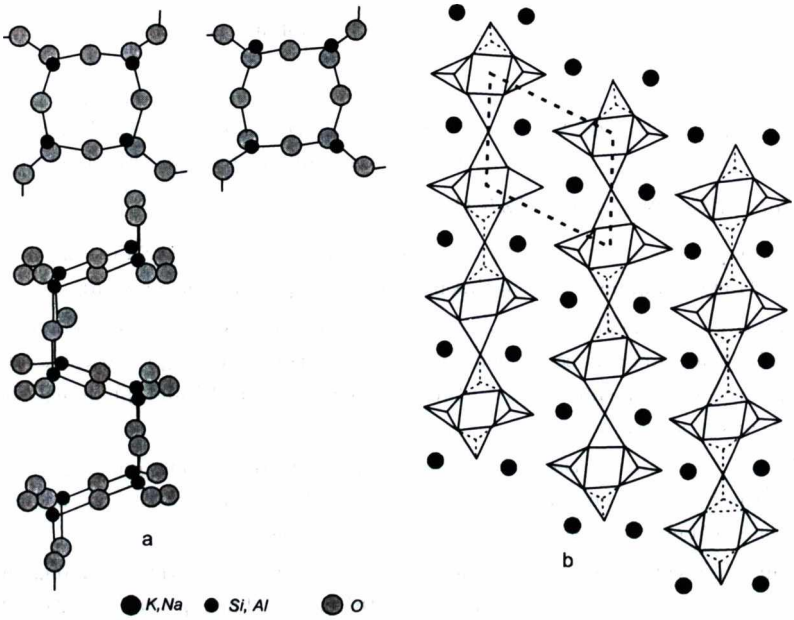
Tính chất vật lý: Màu trắng, biến thể polucit trong suốt thường không màu, thường có màu xám sáng, hồng nhạt do bao thể của các khoáng vật khác. Ánh thuỷ tinh, ở dạng khối đặc sít có ánh mờ. Không có cát khai. Vết vỡ không phẳng, vỏ sò. Độ cứng 6,5. Tỷ trọng phụ thuộc vào thành phần từ 2,65 đến 3,0. N = 1,506 – 1,524. Vạch rơngen chính: 3,43 – 2,925 – 1,740.

Nguồn gốc: Polucit thành tạo trong quá trình pegmatit granit cùng với lepidolit, spodumen, petalit, tourmalin màu xanh, màu hồng cleavelandit, amblygonit.

Ứng dụng: Polucit là quặng chứa Cs quan trọng.

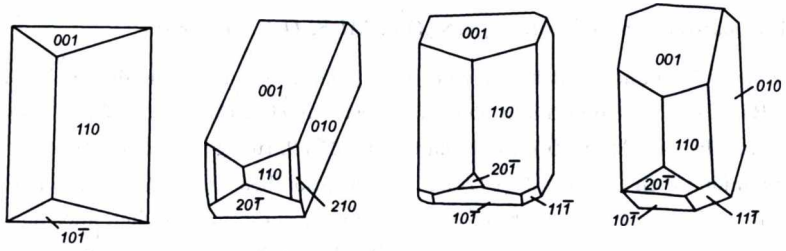
Alumosilicat với gốc anion $[AlSi_3O_8]^-$, $[Al_2Si_2O_8]^{2-}$ ***- feldspar***

Feldspar là alumosilicat khung chứa các nguyên tố kiềm và kiềm đất: K, Na, Ca^{2+} và Sr, Ba. Ngoài ra, trong thành phần còn có các tạp chất Cs, Rb, Pb, Tl... Trong gốc anion của feldspar $[Al_pSi_{4-p}O_8]^{p-}$, p có giá trị từ 1 đến 2, tương ứng với giá trị điện tích của gốc anion ; điện tích này được trung hoà bởi cation hoá trị 1 hoặc 2 với số phối trí từ 8 đến 10. Trong cấu trúc tinh thể của feldspar các vòng của 4 tứ diện được liên kết với nhau bởi ion oxi và kéo dài theo trục c (Hình 12.31). Những cấu trúc không trật tự của khoáng vật được thành tạo ở nhiệt độ cao thường có tính đối xứng cao.



Hình 12.31. **Cấu trúc tinh thể feldspar dạng cầu (a) ; dạng đa diện (b)**

Đối với feldspar, hỗn hợp đồng hình cùng hoá trị giữa kali và natri - feldspar và hỗn hợp đồng hình không cùng hoá trị giữa natri và calci - feldspar khá phổ biến. Mức độ hỗn hợp phụ thuộc nhiệt độ kết tinh. Sự thay thế đồng hình hạn chế hơn đối với kali và calci - feldspar và dãy K - Sr - Ba feldspar, K - Na Feldspar



Hình 12.32. **Tinh thể feldspar**

Bảng 12.13. **Thành phần hoá học của K - Na feldspar (%)**

Khoáng vật	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Tạp chất
Sanidin	64,7 -	18,4 -	0,0 -	12,7 -	Ba (tới 5%), FeO, Fe_2O_3
Orthoclas	- 65,7	- 18,7	- 2,9	- 16,9	
Microclin	-	-	-	-	
Anorthoclas	65,7 -	18,7 -	2,9 -	4,2 -	CaO (vài %)
	- 67,7	- 19,2	- 8,9	- 12,7	

Sanidin (K,Na)[$AlSi_3O_8$], ***Orthoclas*** (K,Na)[$AlSi_3O_8$] và ***Microclin*** (K,Na)[$AlSi_3O_8$] là đại diện của dãy đồng hình K - Na - feldspar, chứa các nguyên tố thay thế đồng hình Ca, Cs, Rb, Tl, Pb và cả Fe^{3+}. Trong cấu trúc tinh thể của K - Na - feldspar nhiệt độ cao, Al và Si trong tứ diện phân bố không trật tự (sanidin). Khi nhiệt độ hạ thấp thì một phần có trật tự (orthoclas) và trật tự hoàn toàn (microclin) với sự phân bố Al và Si ở những vị trí không tương đương. Ngoài ra, khi nhiệt độ hạ thấp, trong K - Na - feldspar sẽ xảy ra hiện tượng K và Na phân bố lại có trật tự kéo theo dung dịch rắn bị phá huỷ cùng với sự thành tạo perthit - bao thể Na - feldspar trong K - feldspar (Bảng 12.13).

Hệ tinh thể một nghiêng (đối với sanidin và orthoclas) còn microclin thuộc hệ ba nghiêng (Bảng 12.14) tinh thể thường đẹp (Hình 12.32), hay gặp dạng tinh thể đôi (Hình 12.32). Đôi khi tạo nên các tập hợp hạt tinh thể, tập hợp tinh đám hoặc tinh thể có kích thước rất lớn, với trọng lượng hàng chục tấn.

Bảng 12.14. **Đặc trưng cấu trúc ô mạng cơ sở của K - Na feldspar**

Khoáng vật	Nhóm không gian	a_0	b_0	c_0	$a_0 : b_0 : c_0$	α	β	γ
Sanidin	C2/m	8,42	12,92	7,14	0,652:1:0,553	-	116°06'	-
Orthoclas	C2/m	8,60	13,06	7,19	0,658:1:0,551	-	116°03'	-
Microclin	P1	8,44	13,00	7,21	0,649:1:0,555	90°07'	115°50'	89°53'

Các vạch rơngen chính: Sanidin: 3,27 – 3,26 – 3,22. Orthoclas: 4,02 – 3,80 – 3,18. Microclin: 3,29 – 3,24 – 1,80.

Tính chất vật lý: Màu xám sáng, vàng, hồng nhạt đến đỏ thịt, đôi khi xanh trắng, không màu, màu thường không đều, loang lổ. Bán trong suốt, trong suốt. Ánh thuỷ tinh. Cát khai hoàn toàn theo {001}, trung bình theo {010}. Góc giữa các mặt cát khai của sanidin và orthoclas là 90°, còn microclin có góc cát khai nhỏ hơn hai khoáng vật nêu trên khoảng 0,5°. Độ cứng 6 - 6,5 ; Tỷ trọng 2,5 - 2,6. Giá trị các hằng số quang học cũng thay đổi (Bảng 12.15).

Bảng 12.15. **Giá trị các hằng số quang học của K - Na feldspar**

Khoáng vật	Ng	Nm	Np	Ng - Np	2V
Sanidin	1,527	1,527	1,521	0,006	0 - 30°
Orthoclas	1,526	1,524	1,519	0,007	60°
Microclin	1,529	1,526	1,522	0,007	83°
Anorthoclas	1,581	1,529	1,523	0,007	48°

Biến thể: Adularia - là orthoclas trong suốt, có trong mạch anpi. Đá mặt trăng là Adularia có màu xanh da trời với ánh xà cừ. Amazonit là microclin màu xanh lục hoặc vừa xanh lục vừa xanh da trời nhạt. Perthit là tinh thể K-Na feldspar chứa các bao thể định hướng của albit, có màu trắng, đôi khi có thể phân biệt bằng mắt thường.

Nguồn gốc: Nguồn gốc magma: trong đá axít, trung tính, kiềm, pegmatit, apogranit; trong các mạch nhiệt dịch nhiệt độ cao, trong mạch kiểu anpi, trong đá biến chất - gneis, đá phiến kết tinh.

Ứng dụng: K - Na feldspar trong pegmatit là nguyên liệu cho công nghiệp sứ gốm và thuỷ tinh. Adularia và amazonit dùng làm đồ mĩ nghệ, trang sức.

Na - Ca - feldspar - plagioclas

Albit (Ab)-$NaAlSi_3O_8$ - ***Anorthit*** (An) - $CaAl_2Si_2O_8$ là hai khoáng vật đầu và cuối dãy của loạt đồng hình plagioclas. Thành phần trung gian của dãy được phân biệt với nhau bởi % phân tử anorthit và albit hoặc số hiệu tương ứng.

Albit	Nº 0 - 10 (An)	Plagioclas axit
Oligoclas	Nº 10 - 30	
Andesin	Nº 30 - 50	Plagioclas trung tính
Labradorit	Nº 50 - 70	
Bitownit	Nº 70 - 90	Plagioclas bazơ
Anorthit	Nº 90 - 100 (An)	

Ví dụ, plagioclas Nº 36 tương ứng với andesin, chứa 36% phân tử anorthit và 64% phân tử albit (36% An, 64% Ab). Plagioclas được phân biệt bởi hàm lượng SiO_2 từ 68,8% phân tử trong albit đến 43,28% phân tử trong anorthit. Plagioclas axit thường gặp trong đá xâm nhập axit, plagioclas trung tính trong đá trung tính, plagioclas bazơ trong đá bazơ.

Bảng 12.16. **Thành phần hoá học của plagioclas (%)**

Thành phần	Plagioclas				
	№ 0 (Ab)	№ 25	№ 50	№ 75	№ 100 (An)
SiO_2	68,81	62,43	56,05	49,67	43,28
Al_2O_3	19,40	23,70	28,01	32,33	36,62
CaO	-	5,03	10,05	15,08	20,10
Na_2O	10,79	8,84	5,89	2,92	-

Trong cấu trúc tinh thể ion Na có số phối trí 7 còn Ca có số phối trí 8. Các biến thể plagioclas nhiệt độ cao, trừ anorthit, có cấu trúc kiểu albit. Anorthit nhiệt độ cao đặc trưng bởi ô mạng cơ sở tâm khối. Plagioclas nhiệt độ trung bình, thấp được đặc trưng bởi các cấu trúc khác nhau, là sản phẩm phá huỷ của dung dịch rắn với mức độ trật tự khác nhau và sự mọc ghép của chúng.

Các biến thể plagioclas nhiệt độ thấp kết tinh trong hệ ba nghiêng. Dạng đối xứng I. Nhóm không gian $C\bar{1}$ (Ab) và $I\bar{1}$, $P\bar{1}$ (An). Thông số ô mạng cơ sở của plagioclas (Bảng 12.17).

Tính chất vật lý: Màu plagioclas thường trắng, xám, hồng nhạt do có bao thể. Ánh thuỷ tinh. Đối với oligoclas màu xanh da trời rất đặc trưng, còn labradorit có màu vàng, xanh nước biển hoặc xanh lục. Cát khai hoàn toàn theo {001} và {010} với góc cát khai khoảng 70°. Độ cứng 6 -6,5. Tỷ trọng từ 2,6 (albit) đến 2,76 (anorthit). Albit hai trục dương với Ng = 1,538 – 1,542, Nm = 1,532 – 1,537, Np = 1,528 – 1,533, Ng – Np = 0,009 – 0,01. Anorthit hai trục âm, Ng = 1,583 – 1,588, Nm = 1,579 – 1,583, Np = 1,572 – 1,576. Ng – Np = 0,011 – 0,012. Các vạch rơngen chính: 4,11 – 3,21 – 2,96 (Ab) và 4,04 – 3,20 – 3,18 (An).

Bảng 12.17. **Thông số ô mạng cơ sở của plagioclas**

Khoáng vật	a_0	b_0	c_0	$a_0 : b_0 : c_0$	α	β	γ
Albit	8,23	12,788	7,154	0,636:1:0,559	94°03'	116°31'	87°42'
Oligoclas	8,16	12,93	7,14	0,633:1:0,553	93°04'	116°22'	89°05'
Andesin	Gần giống oligoclas				93°23'	116°28'	89°59'
Labradorit	8,16	12,86	7,13	0,635:1:0,552	93°21'	116°03'	89°54'
Bitownit	Gần giống anorthit						
Anorthit	8,18	12,86	7,09	0,635:1:0,550	93°13'	115°56'	91°12'

Biến thể đa hình: Albit dạng đường - tập hợp hạt nhỏ cleavelandit là tập hợp dạng lá, toả tia của albit màu trắng và màu xanh da trời nhạt trong pegmatit. Labradoritit - là loại đá kết tinh hạt lớn sẫm màu, có màu lấp lánh như ánh trăng trên mặt cát khai {010}. Belomorit là oligoclas có màu xanh da trời lấp lánh rất đẹp.

Nguồn gốc: Nguồn gốc magma, có trong các loại đá magma xâm nhập khác nhau, được thành tạo trong giai đoạn sớm của pegmatit và trong quá trình albit hoá. Plagioclas cũng là khoáng vật tạo đá trong nhiều đá biến chất. Plagioclas còn là khoáng vật thay thế trao đổi trong skarn và greisen.

Ứng dụng: Labradoritit được sử dụng làm nguyên liệu ốp lát. Belomorit là đá quí.

Nhóm scapolit

Marialit $Na_4[AlSi_3O_8]Cl$ và ***Meionit*** $Ca_4[Al_2Si_2O_8]_3.(Cl,CO_3, SO_4)$ là 2 khoáng vật thuộc dãy đồng hình scapolit.

Thành phần hoá học: SiO_2 - 41 – 64 %, Al_2O_3 - 24 – 29 %, CaO - 7 – 9 %, Na_2O - 5 – 10 %, (Cl, CO_2, SO_3) - 1 – 3 %. Đôi khi có F^- và $(OH)^-$. Trong cấu trúc khung của scapolit, các tứ diện Si-O và Al-O tạo nên mạch của vòng từ bốn tứ diện. Trong các lỗ hổng lớn giữa các mạch phân bố ion calci và các anion phụ.

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng 4/m. Nhóm không gian I4/m. a_o = 12,11 – 12,23, c_o = 7,56 – 7,68 Å, $a_o : c_o$ = 1 : 0,4425 (Marialit) và $a_o : c_o$ = 1 : 0,4393 (Meionit). Vạch rơngen chính: 3,309 – 3,215 – 1,790. Tinh thể dạng lăng trụ kéo dài theo trục c. Đôi khi tạo nên tinh đám, tập hợp hạt, khối đặc sít.

Tính chất vật lý: Màu scapolit trắng, xám với sắc xanh lục nhạt, đôi khi có màu tím. Ánh thuỷ tinh. Cát khai trung bình theo lăng trụ {100}. Vết vỡ không bằng phẳng. Độ cứng 5 - 6. Tỷ trọng 2,6 - 2,75.

Tính chất quang học phụ thuộc vào thành phần: Ng = 1,546 – 1,610, Np = 1,540 – 1,570, Ng – Np = 0,001 – 0,040. Dễ hoà tan trong HCl.

Biến thể: Glaucolit là scapolit có màu tím nhạt.

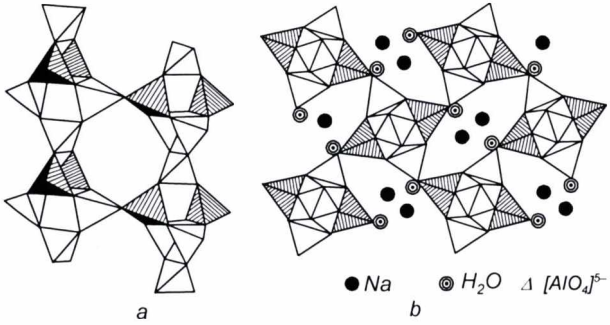
Nguồn gốc: Scapolit gặp trong đới tiếp xúc với đá vôi, cùng với diopsit, calcit, phlogopit, apatit, tremolit, sphen. Scapolit còn có trong các mỏ sắt và mỏ scheelit nguồn gốc biến chất tiếp xúc trao đổi và trong một số đá biến chất khác.

Alumosilicat với gốc anion $[Al_2Si_3O_{10}]^{2-}$, $[Al_2Si_4O_{12}]^{2-}$... Zeolit

Zeolit là alumosilicat có cấu trúc khung với những lỗ hổng thông nhau, trong đó phân bố các cation lớn, chủ yếu là Ca, Na, K, Sr, Ba và H_2O. Zeolit được đặc trưng bởi độ linh động cao của cation và khả năng trao đổi ion. Trong gốc anion zeolit $[Al_pSi_{n-p}O_{12}]^{p-}$, ký hiệu n có thể thay đổi từ 3 - 24, còn p - từ 1- 5. Lượng nước zeolit liên quan với tỷ lệ Al : Si và trong đa số trường hợp giảm từ zeolit calci đến zeolit - natri.

Cấu trúc zeolit (Hình 12.33) được đặc trưng bởi sự liên kết của các tứ diện Si - O và Al - O tạo nên các mạch. Kích thước các lỗ hổng và các kênh liên quan với thành phần hoá học. Những lỗ hổng lớn đặc trưng đối với zeolit giàu silic, chứa các cation có kích thước lớn và nhiều phân tử nước.

Trong đa số zeolit, các ion Al và Si chiếm vị trí cố định có nghĩa là cấu trúc của chúng là trật tự. Sự thay thế đồng hình giữa các cation trong zeolit, giống như plagioclas chủ yếu là thay thế đồng hình không cùng hoá trị ($Ca^{2+}Al^{3+} \leftrightarrow Na^{+} + Si^{1+}$), hiếm hơn là thay thế cùng hoá trị ($Ca^{2+} \leftrightarrow Sr^{2+}$). Trong các lỗ hổng thông nhau của cấu trúc các phân tử nước phân cực bao quanh cation tạo nên tổ hợp ion có bán kính lớn và phân bố giữa các cation và ion oxi của các tứ diện Al - O với lượng thừa điện tích âm.



Hình 12.33. **Cấu trúc tinh thể natrolit nhóm zeolit**
Dạng đa diện. Hình chiếu trên (100) (a) và (001) (b)

Khi nung nóng, nước zeolit có thể mất đi từ từ không có sự phá huỷ cấu trúc khoáng vật. Zeolit mất nước có thể dễ dàng hấp phụ lại nước, đồng thời có thể hấp phụ phân tử khác nhau như H_2S, CO_3, amoniac ... Do đó zeolit được sử dụng để lọc khí, trong công nghệ dầu khí ... Zeolit với những kênh có kích thước lớn trong cấu trúc được sử dụng như là "rây phân tử" cho phép phân chia phân tử hữu cơ lớn khỏi phân tử hữu cơ nhỏ. Đặc điểm đặc trưng của zeolit là độ linh động của các cation cao và đặc tính trao đổi ion. Đặc tính này dùng để làm sạch nước uống, nước tái sinh, nước công nghiệp, trong nông hoá, đồng thời làm tăng hiệu quả của phân khoáng và giữ độ ẩm cho đất. Nhờ có tính chất hấp phụ và trao đổi ion zeolit được sử dụng trong đời sống, cho thêm zeolit vào thức ăn để tăng hiệu quả và chất lượng của thịt.

Natrolit $Na_2[Al_2Si_3O_{10}].2H_2O$ và Scolecit $Ca[Al_2Si_3O_{10}].3H_2O$

Thành phần hoá học của natrolit: SiO_2 - 47,0 %, Al_2O_3 - 26,0 %, Na_2O - 16,0 %, H_2O - 10,0 %, có tạp chất CaO, K_2O, Fe_2O_3, FeO, MnO.

Trong cấu trúc tinh thể, các mạch được tạo nên từ các tứ diện kéo dài theo trục c (Hình 12.33).

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Nhóm không gian Fdd2. a_o = 18,29 – 12,23, b_o = 18,64 , c_o = 6,59 Å. Vạch rơngen chính: 6,7 – 5,7 – 2,82. Tinh thể có dạng lăng trụ kéo dài, đôi khi tạo nên tinh đám. Thường gặp dạng tập hợp toả tia và dạng hạt.

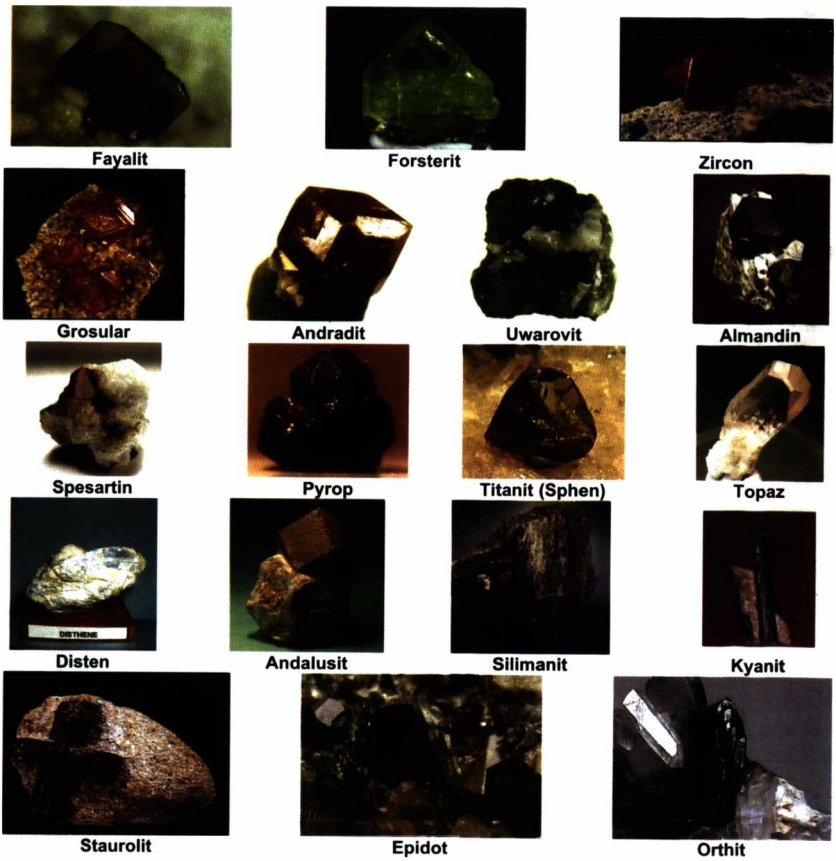
Tính chất vật lý: không màu, trắng. Ánh thuỷ tinh. Cát khai hoàn toàn theo lăng trụ {110}. Độ cứng 5 - 5,6. Tỷ trọng gần bằng 2.

Tính chất quang học: Hai trục dương. Ng – 1,485 – 1,493, Nm = 1,473 – 1,480, Np = 1,473 – 1,480. Ng – Np = 0,011 – 0,013. Hoà tan trong HCl.

Biến thể: Spreustein là sản phẩm biến đổi của nephelin tạo nên từ natrolit và hydroxit Al^{3+}.

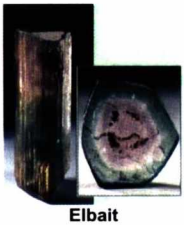
Nguồn gốc: Zeolit được thành tạo trong các lỗ hổng của đá basalt, đồng thời có thể là những khoáng vật được thành tạo trong giai đoạn muộn của pegmatit kiềm, skarn và mạch nhiệt dịch.

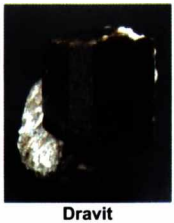
Hình thái khoáng vật lớp silicat

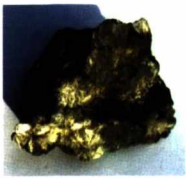


Beryl

Schorl


Elbait


Dravit


Enstatit

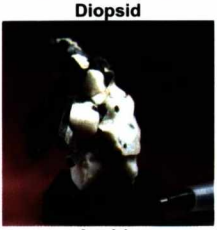
Hypersthen

Diopsid

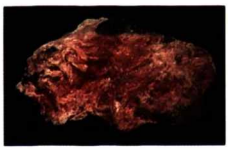
Hedenbergit

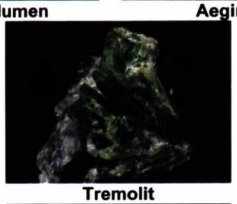
Augit

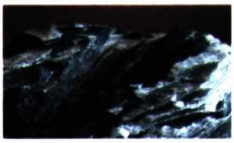
Spodumen


Aegirin

Jadeit


Rodonit


Tremolit

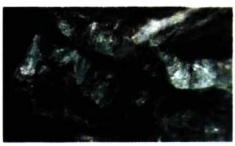

Actinolit

Riebeckit

Arfvedsonit

Hornblend

Serpentin

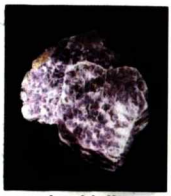

Talc

Pyrophylit

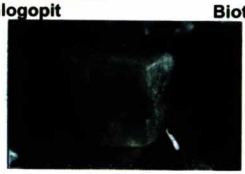
Muscovit

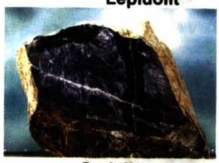
Phlogopit

Biotit

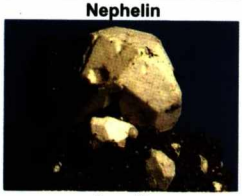

Lepidolit

Clorit

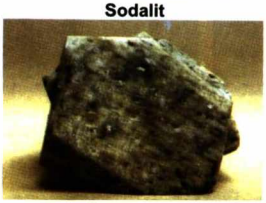

Nephelin

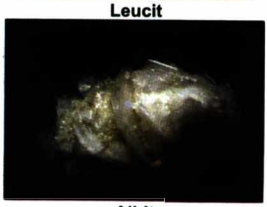

Sodalit

Sodalit


Leucit

Analcim


Orthoclas


Albit

Anorthit

Chương 13

HỢP CHẤT MUỐI CỦA AXIT KIỂU H_nXO_3, H_nXO_4

Hợp chất muối của axit kiểu H_nXO_3 gồm các lớp borat, carbonat và nitrat. Hợp chất muối của axit kiểu H_nXO_4 gồm các lớp phosphat, sulfat, wolframat, molybdat và các hợp chất tương tự.

Đặc điểm hoá học: Trong thành phần của các khoáng vật thuộc các lớp nêu trên chủ yếu có các nguyên tố kiềm, kiềm thổ và Mn, Fe (trong wolframat), Pb (trong molybdat), các nguyên tố Ce, Y, La (trong phosphat)... Các anion phụ O^{2-}, $(OH)^-$, Cl^-, F^- có mặt trong một loạt các khoáng vật của các lớp này.

Đặc điểm cấu trúc: Phần lớn khoáng vật thuộc các lớp nêu trên đều có cấu trúc đảo, một số có dạng cấu trúc phối trí, đảo kép, vòng, lớp, mạch hoặc dạng khung.

Phụ thuộc vào thành phần và cấu trúc, khoáng vật của mỗi lớp có tính chất vật lý đặc trưng riêng.

1. LỚP BORAT

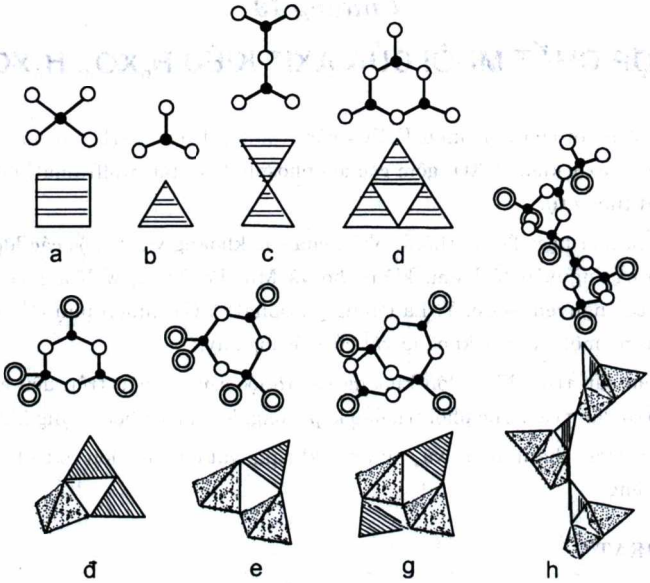
1.1 Đặc điểm chung

Trong thành phần của borat có các nguyên tố kiềm thổ (Ca, Mg), kiềm (Na) và các kim loại chuyển tiếp (Fe^{2+}, Mn^{2+})... Các anion phụ $(OH)^-$, Cl^-, hiếm khi là F^-... Nhiều borat chứa nước.

Borat là loại khoáng vật với nhiều loại mối liên kết: Cộng hoá trị trong loại borat chứa các tổ hợp anion; Mối liên kết ion và hydro trong loại borat chứa các tổ hợp anion và cation. Sự thay thế đồng hình kém phổ biến. Riêng đối với ludwigit và boracit, sự thay thế đồng hình giữa Mg^{2+} và Fe^{2+} phổ biến.

Về mặt cấu trúc, borat giống silicat, có nhiều gốc anion, được tạo nên từ tổ hợp tam giác, tứ diện. Trong borat, chúng có thể ở dạng riêng lẻ (đảo) hoặc liên kết lại với nhau tạo nên gốc anion phức tạp (đảo kép, hoặc vòng), mạch, lớp, khung (Hình 13.1). Trong gốc anion có cấu tạo phức tạp, bao quanh B^{3+} là $(OH)^-$ và O^{2-}. Trong borat cấu trúc đảo, trong nhiều trường hợp, các cation có thể tạo nên mạch (ludwigit, ascharit, borax). Đối với borat có cấu trúc mạch, lớp, các cation cũng tạo nên dạng mạch (hydroboracit, colemanit). Borat thành tạo các tinh thể dạng hạt, dạng đất, dạng ẩn tinh, rất ít khi có

dạng tập hợp toả tia, dạng tóc, đám tinh thể. Lăng trụ kéo dài, tinh thể dạng tóc và tập hợp thường đặc trưng cho khoáng vật có cấu trúc mạch hoặc dạng mạch.



Hình 13.1. **Các gốc anion của borat:**
tứ diện (a); tam giác (b); 2 tam giác (c); vòng 3 tam giác (d);
vòng 1 tứ diện và 2 tam giác (đ); vòng 2 tứ diện và 1 tam giác (e);
vòng 2 tứ diện và 2 tam giác (g); chuỗi tứ diện và tam giác (h)

Đa số borat có màu trắng, xám nhạt hoặc vàng nhạt, trừ loại borat chứa Fe. Tinh thể borat thường trong suốt. Độ cứng từ 1 đến 3-4. Rất ít khi đạt tới 7 (Boracit có cấu trúc khung). Xác định borat không phải là việc dễ, nhất là khi borat ở dạng tập hợp đặc sít, dạng đất. Nhiều khoáng vật borat giống sulfat, carbonat, phosphat và khoáng vật sét. Một số khoáng vật borat phát quang dưới tác dụng của tia tử ngoại và tia rơngen. Sự thành tạo borat liên quan với skarn magnesi (ludwigit, kotoit ...) và hoạt động núi lửa. Đa số các khoáng vật borat có nguồn gốc trầm tích hồ, đầm lầy, vũng vịnh trong điều kiện khí hậu nóng, đồng thời liên quan với vùng rửa lũa mỏ muối, vỏ phong hoá của vỉa thạch cao...

Borat có thể là nguyên liệu để lấy Bo. Muối bo và axit boric được dùng trong công nghệ thuỷ tinh, luyện kim, y học, công nghiệp thực phẩm và trong nhiều lĩnh vực nông nghiệp.

1.2. Mô tả khoáng vật

Kotoit $Mg_3[BO_3]_2$

Thành phần hoá học: B_2O_3 - 36,5% đôi khi có tạp chất Fe^{2+}.

Cấu trúc tinh thể: Trong cấu trúc tinh thể, ion Mg^{2+} có số phối trí 8, tạo nên mạch ziczăc, gắn liền với gốc anion $[BO_3]^{3-}$. Thuộc loại cấu trúc đảo.

Hệ thoi. Dạng tập hợp hạt như đá hoa.

Tính chất vật lý: Màu trắng. Ánh thuỷ tinh. Cát khai hoàn toàn theo một hướng. Độ cứng 6,5. Tỷ trọng 3,1.

Nguồn gốc: Kotoit có nguồn gốc biến chất tiếp xúc, trong skarn giàu Mg, cùng với forsterit, spinel, ludwigit.

Ứng dụng: Trong mỏ giàu kotoit thì kotoit là nguồn quặng để thu hồi Bo.

Ludwigit $(Mg,Fe)_2Fe[BO_3]O_2$

Thành phần hoá học: B_2O_3 : 14 - 17%. Ngoài sự thay thế đồng hình giữa Fe^{2+} và Mg^{2+}, còn có các tạp chất Al, Sn, Ti, Mn^{2+} và Mn^{3+}.

Cấu trúc tinh thể: Trong cấu trúc tinh thể ludwigit, các hình tám mặt với Mg, Fe^{2+} và Fe^{3+} tạo nên các mạch, liên kết với nhau bởi các gốc anion $[BO_3]^{3-}$ và anion phụ O^{2-}. Thuộc loại cấu trúc đảo có anion phụ.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Nhóm không gian Pcma. a_o = 9,14, b_o = 3,05, c_o = 12,45 Å. $a_o : b_o : c_o$ = 2,997 : 1: 4,082. Ludwigit có dạng tập hợp bó, toả tia, đôi khi tập hợp hạt.

Tính chất vật lý: Màu đen xanh đến đen. Vết vạch xanh nhạt. Ánh thuỷ tinh đến kim cương. Độ cứng 5, giòn. Không có cát khai. Vết vỡ không phẳng. Tỷ trọng 3,6 - 4,7. Nhìn dạng bên ngoài giống hedenbergit và tourmalin (Schorl).

Nguồn gốc: Ludwigit có trong skarn giàu Mg cùng với tourmalin, magnetit và các borat khác.

Ứng dụng: Ludwigit có thể là nguyên liệu để thu hồi Bo.

Boracit $Mg_3[B_3B_4O_{12}]OCl$.

Thành phần hoá học: B_2O_3 - 62,15%

Hệ thoi. Trên 265°C boracit kết tinh ở hệ lập phương. Nhóm đối xứng mm. Nhóm không gian $Pca2_1$. a_o = 8,54, b_o = 8,54 , c_o = 12,07 Å. Vạch rơngen chính: 3,04 – 2,72 – 2,07. Cấu trúc khung. Đôi khi có dạng tinh thể giả lập phương. Tinh thể hình tứ diện, dạng khối như đá hoa.

Tính chất vật lý: Màu trắng, xám, vàng nhạt. Ánh thuỷ tinh. Độ cứng 7 - 7,5. Không có cát khai. Tỷ trọng 2,9. Hoà tan trong axit HCl.

Nguồn gốc: Boracit được thành tạo trong quá trình tiếp xúc trao đổi, trầm tích...

Ứng dụng: Boracit là nguyên liệu để thu hồi Bo.

Hydroboracit $CaMg[B_2BO_4(OH)_3]_2.3H_2O$

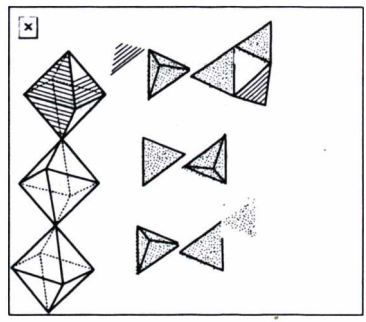
Thành phần hóa học: B_2O_3: 50,5%. Đôi khi có mặt Na.

Cấu trúc tinh thể: Cấu trúc mạch. Trong cấu trúc tinh thể, gốc anion $[B_2BO_4(OH)_3]$ tạo nên mạch. Mỗi một cụm của cấu trúc gồm hai tứ diện và một hình tam giác (Hình 13.2).

Hệ một nghiêng. Thường có dạng tập hợp toả tia, dạng tóc.

Tính chất vật lý: Màu trắng, đôi khi vàng nhạt. Thường trong suốt. Ánh thuỷ tinh, ánh sợi xà cừ. Giòn. Cát khai hoàn toàn theo hướng kéo dài. Vết vỡ vỏ sò. Độ cứng 2-3. Tỷ trọng 2,17. Ng = 1,571, Nm = 1,534, Np = 1,522, Ng – Np = 0,049. Hoà tan trong axit . Hoà tan ít trong nước sôi. Vạch rơngen chính: 2,438 – 2,210.

Nguồn gốc: Chủ yếu hydroboracit có trong đới rửa lũa của mỏ muối cùng với các khoáng vật borat khác.



Hình 13.2. **Cấu trúc chi tiết của hydroboracit, trong hình chiếu trên {010} Các ion Bo trong tam giác (kẻ sọc) và các hình bốn mặt. Ion Mg có số phối trí 6**

Ứng dụng: Hydroboracit là một trong những khoáng vật được dùng làm nguyên liệu thu hồi Bo.

2. LỚP CARBONAT

2.1 Đặc điểm chung

Khoáng vật của lớp carbonat là muối của axit carbonic. Trong đó có các ion Ca, Mg, Ba, Sr, Pb, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn, Cu, U, các nguyên tố kiềm và kim loại đất hiếm. Trong thành phần carbonat có các anion phụ $(OH)^-$, F^-, ít khi có Cl^-.

Đối với carbonat, mối liên kết hỗn hợp rất đặc trưng: liên kết cộng hoá trị trong gốc anion $[CO_3]^{2-}$ và liên kết ion, trong cấu trúc giữa anion và cation. Trong carbonat chứa anion phụ, nước có mối liên kết hydro.

Tính thay thế đồng hình trong carbonat khá phổ biến. Thay thế đồng hình cùng hoá trị giữa Ca, Fe^{2+}, Mg, Mn^{2+}. Trong calcit, thay thế giữa Mg và Ca rất hạn chế. Trong nhóm aragonit, có thay thế giữa Ca, Sr, Pb. Trong carbonat phức tạp, chứa các anion phụ, có sự thay thế giữa $(OH)^-$ và F^-, $(OH)^-$ và Cl.

Bảng 13.1. **Thành phần hoá học carbonat hệ ba phương, (%)**

Khoáng vật	CaO	MgO	FeO	MnO	ZnO	CO_2
Calcit	56					44
Magnesit		47,6				52,4
Siderit			62,1			35,2
Rhodochrosit				61,7		38,3
Smithsonit					64,8	37,9

Theo quan hệ cấu trúc, tất cả khoáng vật của lớp carbonat đều thuộc về kiểu cấu trúc đảo - anion $[CO_3]^{2-}$ là đơn vị cấu trúc đứng riêng lẻ ở dạng hình tam giác.

Theo sự phân bố cation và anion $[CO_3]^{2-}$ trong cấu trúc carbonat có thể phân ra cấu trúc phối trí (calcit, siderit...), cấu trúc mạch (aragonit, malachit...). Cấu trúc lớp đặc trưng đối với carbonat xạ hiếm $[UO_2]^{2+}$ và carbonat phức tạp chứa nước.

Carbonat của các ion hoá trị 2 được phân biệt bởi kích thước. Trong hai dãy carbonat ba phương và hệ thoi, kích thước cation sẽ thay đổi như sau (Å):

Carbonat ba phương

$Mg[CO_3]$ (0,73)	Magnesit
$Zn[CO_3]$ (0,83)	Smithsonit
$Fe[CO_3]$ (0,83)	Siderit
$Mn[CO_3]$ (0,91)	Rhodochrosit
$Ca[CO_3]$ (1,04)	Calcit

Carbonat hệ thoi

$Ca[CO_3]$ (1,04)	Aragonit
$Sr[CO_3]$ (1,27)	Strontianit
$Pb[CO_3]$ (1,32)	Cerusit
$Ba[CO_3]$ (1,43)	Witherit

Ranh giới giữa hai loại cấu trúc là hai biến thể đa hình calcit - aragonit. Còn một dạng nữa kém bền vững hơn là vaterit $Ca[CO_3]$ thuộc hệ sáu phương. Carbonat thường tạo nên các hợp chất kép với sự phân bố có trật tự của các cation, ví dụ, đối với khoáng vật nhóm dolomit, có sự cân bằng giữa ion Ca và tổng ion ($Mg + Fe^{2+} + Mn^{2+}$), chúng khác với những khoáng vật không trật tự tương ứng bởi tính đối xứng thấp.

Bảng 13.2. **Thông số cấu trúc của carbonat hệ ba phương**

(Nhóm không gian $R\bar{3}C$)

Khoáng vật	Thành phần ô mạng cấu trúc	Thông số ô mạng (Å)	
		a_0	c_0
Calcit	$Ca_2[CO_3]_2$	4,98	17,02
Magnesit	$Mg_2[CO_3]_2$	4,59	14,93
Siderit	$Fe_2[CO_3]_2$	4,71	15,43
Rhodochrosit	$Mn_2[CO_3]_2$	4,73	15,51
Smithsonit	$Zn_2[CO_3]_2$	4,65	14,95

Hình thái học của carbonat thường liên quan tới đặc điểm cấu trúc và điều kiện thành tạo của chúng. Carbonat có thành phần đơn giản thường có dạng tập hợp tinh thể, hạt, tinh thể đơn lẻ khác nhau. Đối với carbonat dãy calcit đặc trưng bởi tinh thể dạng mặt thoi. Đặc biệt, calcit có hình dạng tinh thể rất khác nhau (Hình 13.3). Carbonat có kiểu cấu trúc mạch (aragonit), thường có dạng tinh thể lăng trụ kéo dài và tập hợp toả tia, tập hợp đặc sít, đặc trưng cho carbonat thành tạo trong điều kiện ngoại sinh.

Đa số khoáng vật carbonat không màu hoặc màu trắng. Màu của carbonat liên quan với nguyên tố gây màu, được bao quanh bởi ion O^{2-}, $(OH)^-$, đôi khi Cl^-. Carbonat chứa Cu^+ có màu xanh lục, xanh lơ, xanh lam; Co^{2+} - màu tím hồng; Mn^{2+} - màu hồng. Màu nâu vàng hoặc nâu của siderit $Fe[CO_3]$ liên quan với sự oxi hoá của sắt. Tính đa dạng về màu sắc của carbonat phụ thuộc vào tạp chất. Ví dụ, calcit có màu xám sẫm, màu đen trong đá hoa liên quan đến tạp chất hữu cơ, màu xanh của calcit liên quan với bao thể clorit, actinolit. Còn màu đỏ liên quan với hematit. Carbonat của kim loại kiềm thổ phát quang dưới tác dụng của tia âm cực. Đa số carbonat có ánh thuỷ tinh trên các mặt tinh thể và trên mặt cát khai. Màu xanh lam đặc trưng cho sự có mặt của sắt và chì (siderit, cerusit). Sự phân bố của gốc anion liên quan với tính chất vật lý không đồng nhất của nhiều carbonat: như tính lưỡng chiết cao (calcit, aragonit...), đa sắc (malachit, azurit,...), tính không đồng nhất về độ cứng theo các hướng khác nhau.

Carbonat hoà tan mạnh trong axit clohyđric, thoát khí CO_2. Trong điều kiện bình thường, calcit, aragonit, azurit, malachit và một số carbonat khác dễ hoà tan. Đa số carbonat chỉ tác dụng với HCl khi bị nung nóng hoặc ở dạng bột mịn. Carbonat nhóm soda hoà tan trong nước.

Carbonat được thành tạo cả trong quá trình nội sinh và cả trong quá trình ngoại sinh. Calcit, dolomit có nguồn gốc magma. Calcit, dolomit của đá hoa có liên quan với quá trình biến chất. Sự thành tạo magnesit và siderit liên quan đến sự biến đổi nhiệt dịch. Carbonat của nguyên tố kiềm thổ và nguyên tố chuyển tiếp chủ yếu có nguồn

gốc nhiệt dịch, biến chất tiếp xúc trao đổi. Một lượng lớn carbonat calci có nguồn gốc trầm tích và sinh hoá. Soda là carbonat chứa nước dễ hoà tan có nguồn gốc trầm tích hồ. Nhiều khoáng vật được thành tạo trong đới oxi hoá của mỏ sulfua (malachit, azurit, smithsonit, cerusit). Trong vỏ phong hoá của đá siêu mafic có magnesit, trong hang động karst có calcit, aragonit.

Carbonat là khoáng vật phổ biến trong vỏ Trái Đất, mặc dù chúng chỉ chiếm khoảng gần 100 khoáng vật. Một số khoáng vật tạo nên những mỏ có giá trị trong xây dựng (đá vôi, đá hoa), trong sản xuất xi măng (dolomit), trong công nghiệp hoá học (soda), trong công nghiệp luyện kim (magnesit). Carbonat còn là quặng để lấy sắt (siderit), lấy đồng, chì, kẽm... (malachit, azurit, cerusit, smithsonit). Đặc biệt spar Băng đảo (calcit phân cực, trong suốt) là nguyên liệu để làm các dụng cụ quang học. Ngoài ra carbonat được sử dụng làm vật trang trí. Azurit, malachit được dùng để chế tạo màu. Parisit, bastnaesit là quặng quí để lấy nguyên tố đất hiếm.

2.2. Phân loại carbonat cấu trúc đảo

Loại đơn giản

Nhóm calcit		
Calcit	$Ca[CO_3]$	Hệ ba phương
Rhodochrosit	$Mn[CO_3]$	-
Siderit	$Fe[CO_3]$	-
Smithsonit	$Zn[CO_3]$	-
Magnesit	$Mg[CO_3]$	-
Nhóm aragonit		
Aragonit	$Ca[CO_3]$	Hệ thoi
Strontianit	$Sr[CO_3]$	-
Witherit	$Ba[CO_3]$	-
Cerusit	$Pb[CO_3]$	-
Nhóm vaterit		
Vaterit	$Ca[CO_3]$	Hệ sáu phương

Loại phức tạp

Nhóm dolomit		
Dolomit	$CaMg[CO_3]_2$	Hệ ba phương
Ankerit	$CaFe[CO_3]_2$	-

Loại chứa anion phụ

Nhóm malachit		
Malachit	$Cu_2[CO_3](OH)_2$	Hệ một nghiêng
Azurit	$Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$	-
Aurichalcit	$Zn_3Cu_2[CO_3]_2(OH)_6$	Hệ thoi
Hydrozincit	$Zn_5[CO_3]_2(OH)_6$	Hệ một nghiêng

Nhóm bastnaesit		
Bastnaesit	$Ce[CO_3](F,OH)$	Hệ sáu phương
Parisit	$CaCe_2[CO_3]_3(F,OH)_2$	-
Nhóm dawsonit		
Dawsonit	$NaAl[CO_3](OH)_3$	Hệ một nghiêng

Loại chứa nước

Nhóm soda		
Thermonatrit	$Na_2[CO_3].H_2O$	Hệ thoi
Trona	$Na_3H[CO_3]_2.2H_2O$	Hệ một nghiêng
Soda	$Na_2[CO_3].10H_2O$	-
Nhóm hydrotalcit		
Hydrotalcit	$Mg_6Al_2[CO_3]_2.4H_2O$	Hệ ba phương
Nhóm carbonat uran		
Zelerit	$Cu(UO_2)[CO_3]_2.5H_2O$	Hệ thoi
Andersonit	$Na_2Ca(UO_2)[CO_3]_3.6H_2O$	Hệ ba phương

2.3. Mô tả một số khoáng vật carbonat

Calcit $Ca[CO_3]$.

Thành phần hóa học (Bảng 13.1). Calcit thường có các tạp chất Mg, Mn^{2+}, Fe^{2+}, đôi khi chứa Pb, TR^{3+}, $[SO_4]^{2-}$...

Cấu trúc tinh thể calcit giống cấu trúc của NaCl bị biến dạng (ép) theo trục c (Hình 13.3). Vị trí Na^+ được thay thế bằng Ca, còn Cl^- ← anion $[CO_3]^{2-}$. Ion Ca^{2+} được bao quanh bởi sáu ion oxi của các đỉnh anion $[CO_3]^{2-}$.

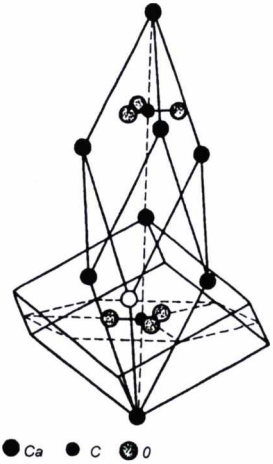
Hệ ba phương. Dạng tinh thể rất khác nhau. Thường có dạng hình mặt thoi. Đôi khi có song tinh. Tập hợp dạng hạt (trong đá hoa), dạng đất (đá phấn), thường có dạng cành, nhũ trong hang động.

Tính chất vật lý: Màu trắng. Đôi khi trong suốt. Cát khai hoàn toàn theo mặt thoi $\{10\bar{1}1\}$. Độ cứng 3. Tỷ trọng 2,7. Hoà tan trong HCl. Vạch rơngen chính: 3,04 – 1,869 – 1,044.

Tính chất quang học: Một trục âm (-), Ng = 1,658, Np = 1,486. Ng – Np = 0,172.

Loại tinh thể calcit trong suốt gọi là spar Băng đảo hoặc calcit quang học. Loại calcit này có tính lưỡng chiết mạnh.

Nguồn gốc: Calcit rất phổ biến trong tự nhiên, trong đá vôi, đá phấn, đá hoa, đá vôi có nguồn gốc trầm tích sinh học hoặc hoá học. Đá hoa là đá vôi tái kết tinh được thành tạo trong quá trình biến chất khu vực và biến chất tiếp xúc trao đổi. Calcit có trong carbonatit và là khoáng vật tạo đá. Calcit có nguồn gốc nhiệt dịch nhiệt độ thấp trong mạch quặng. Calcit còn được thành tạo trong các hang động và vỏ phong hoá.



Hình 13.3. **Cấu trúc tinh thể calcit**

Ứng dụng: Đá vôi được ứng dụng trong xây dựng, trong công nghiệp hoá (làm vôi, xi măng, thuỷ tinh, soda) và công nghiệp luyện kim. Spar Băng đảo dùng làm dụng cụ quang học (Nikon phân cực trong kính hiển vi).

Magnesit Mg[CO_3].

Thành phần hóa học (Bảng 13.2). Đôi khi chứa tạp chất Fe^{2+}

Cấu trúc tinh thể tương tự cấu trúc của calcit.

Hệ ba phương. Thường ở dạng tập hợp hạt tinh thể, dạng khối ẩn tinh.

Tính chất vật lý: Màu trắng. Độ cứng 4 - 4,5. Tỷ trọng 3. Trong HCl magnesit chỉ bị phân huỷ khi nung nóng ở dạng bột.

Tính chất quang học: Một trục âm (-), Ng = 1,70, Np = 1,509, Ng – Np = 0,191. Vạch rơngen chính: 2,737 – 1,697 – 0,912.

Nguồn gốc: Magnesit được thành tạo do thay thế trao đổi, khi có tác dụng của dung dịch chứa magnesi lên đá vôi. Magnesit được thành tạo do biến đổi nhiệt dịch và phong hoá các đá siêu mafic.

Ứng dụng: Magnesit dùng để sản xuất vật liệu chịu lửa.

Siderit. Fe[CO_3]. (Fe · 48,2%). Thường chứa tạp chất Mn^{2+}, Mg.

Cấu trúc tinh thể tương tự cấu trúc của calcit.

Hệ ba phương. Tập hợp dạng hạt, dạng đất, đặc sít; đôi khi có dạng kết hạch.

Tính chất vật lý: Màu vàng nâu, nâu. Cát khai hoàn toàn theo mặt thoi {100}. Độ cứng 3,5 - 4,5. Tỷ trọng 4. Trong HCl siderit dễ bị phân huỷ. Giọt HCl sẽ có màu vàng do $FeCl_3$ được thành tạo.

Tính chất quang học: Một trục âm (-). Ng = 1,875, Np = 1,633. Ng – Np = 0,242. Vạch rơngen chính: 2,84 – 2,13 – 1,963.

Nguồn gốc: Siderit có nguồn gốc nhiệt dịch, trong mỏ đa kim. Siderit còn có nguồn gốc thay thế trao đổi, trầm tích, biến chất.

Ứng dụng: Siderit là quặng để lấy sắt.

Rhodochrosit $Mn[CO_3]$ (Mn 47,7%)

Cấu trúc tinh thể giống với cấu trúc của calcit.

Hệ ba phương. Tập hợp hạt, khối đặc sít.

Tính chất vật lý: Màu hồng, khi phong hoá có màu nâu. Độ cứng 3,5 - 4. Tỷ trọng 3,6. Phân huỷ chậm trong HCl. Khi nung nóng thì phân huỷ mạnh.

Tính chất quang học: Một trục âm (-). Ng = 1,817, Np = 1,597. Ng – Np = 0,220. Vạch rơngen chính: 3,66 – 2,84 – 2,17.

Nguồn gốc. Rhodochrosit có nguồn gốc nhiệt dịch, trong các mạch quặng, thường có nguồn gốc trầm tích (trong các mỏ Mn).

Smithsonit $Zn[CO_3]$ (Zn - 52%)

Cấu trúc tương tự cấu trúc của calcit.

Hệ ba phương. Thường có dạng cành cây, dạng vỏ, dạng thận.

Tính chất vật lý: Màu trắng với ánh xanh, xanh lơ do có tạp chất đồng. Độ cứng 4 - 4,5. Tỷ trọng 4,3. Dễ hoà tan trong HCl.

Tính chất quang học: Một trục âm (-). Ng = 1,850, Np = 1,623. Ng – Np = 0,227. Vạch rơngen chính: 3,55 – 2,75 – 2,33.

Nguồn gốc: Smithsonit có nguồn gốc ngoại sinh, là khoáng vật điển hình của đới phong hoá, đới oxi hoá mỏ đa kim loại, được thành tạo do sphalerit biến đổi, cùng với cerusit, calamin, limonit.

Ứng dụng: Smithsonit là quặng để lấy kẽm.

Aragonit $Ca[CO_3]$.

Thành phần hoá học: CaO - 56 %, CO_2 - 44 %, Sr tới 5,6 % và Mg, Fe, Zn.

Aragonit thường chứa tạp chất Sr, Pb, $[SO_4]^{2-}$.

Cấu trúc tinh thể khác với cấu trúc của calcit; calci và anion $[CO_3]^{2-}$ tạo nên mạch, kéo dài theo trục c, ion Ca có số phối trí 9.

Hệ thoi. Nhóm đối xứng mmm. Nhóm không gian Pmcn. a_o = 4,96 , b_o = 7,97, c_o = 5,74 Å. Tinh thể có dạng lăng trụ, tập hợp hình kim, bó sợi, toả tia. Đặc biệt, aragonit còn có dạng nhũ, dạng trứng cá, dạng cành cây.

Tính chất vật lý: Màu trắng. Ánh thuỷ tinh. Cát khai trung bình theo chiều dài tinhh thể. Độ cứng 4,5. Tỷ trọng 2,9. Hòa tan mạnh trong axit clohyđric.

Tính chất quang học: Hai trục âm (-). Ng = 1,685, Nm = 1,680, Np = 1,530. Ng - Np = 0,156. Vạch rơngen chính: 3,04 – 2,71 – 2,36.

Nguồn gốc: Có trong các hốc của đá phun trào. Chủ yếu có nguồn gốc ngoại sinh, thành tạo trong hang động, trong vỏ phong hoá, trong đới oxi hoá của các mỏ quặng.

Cerusit $Pb[CO_3]$ (Pb 77,5%)

Cấu trúc giống cấu trúc của aragonit.

Hệ thoi. Nhóm đối xứng và nhóm không gian tương tự như aragonit. a_o = 5,19 , b_o = 8,44, c_o = 6,15. Tinh thể dạng tấm, hình kim, sợi. Tập hợp dạng hạt, đặc sít, dạng tóc. Rất giòn.

Tính chất vật lý: Không màu, màu trắng hoặc xám. Ánh kim cương. Độ cứng 3 - 33,5. Tỷ trọng cao 6,6. Hòa tan trong HNO_3.

Tính chất quang học: Hai trục âm (-), Ng = 2,079, Nm = 2,077, Np = 1,804, Ng – Np = 0,275. Vạch rơngen chính: 3,59 – 3,50 – 2,49.

Nguồn gốc: Cerusit là khoáng vật điển hình của đới oxi hoá quặng chì - kẽm, được thành tạo do galenit và anglesit phân huỷ.

Ứng dụng: Nếu hàm lượng cerusit lớn, tập trung trong đới oxi hoá, sẽ là nguồn nguyên liệu để điều chế chì.

Dolomit $CaMg[CO_3]_2$

Thành phần hóa học: CaO - 30,41%, MgO - 21,7%, CO_2 - 47,9%.

Dolomit thường chứa tạp chất Fe^{2+}, Mn, Zn, Ni, Co. Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc c của calcit với sự phân bố có qui luật, trật tự của ion Ca và Mg.

Hệ ba phương. Nhóm đối xứng $\bar{3}$. Nhóm không gian $R\bar{3}$. a_o = 4,84, c_o = 15,95 Å. Thường có dạng tập hợp hạt - tinh thể, dạng khối, có lỗ hổng.

Tính chất vật lý: Màu trắng, nâu sáng. Độ cứng 3,5 - 4. Tỷ trọng 2,9. Tác dụng yếu v với axit HCl.

Tính chất quang học: Một trục âm (-), Ng = 1,681, Np = 1,500, Ng – Np = 0,180. Vạch h rơngen chính 2,88 – 2,19 – 2,01.

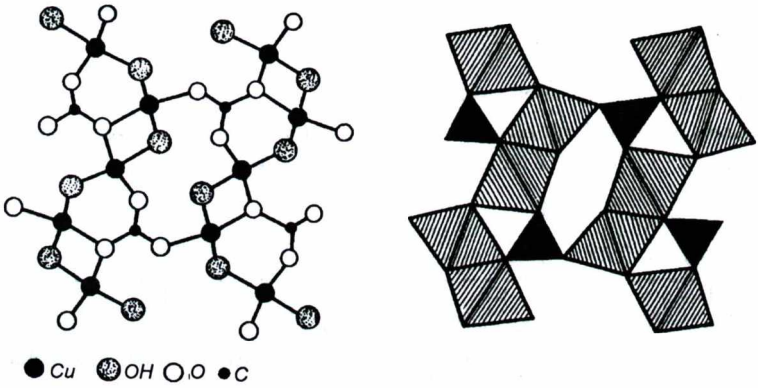
Nguồn gốc. Chủ yếu có nguồn gốc trầm tích; thành tạo từ đá vôi dưới tác dụng của dung dịch giàu Mg; Có nguồn gốc nhiệt dịch - trong các mạch quặng.

Ứng dụng: dolomit được dùng trong công nghiệp sản xuất xi măng, gạch chịu lửa trong luyện kim.

Malachit $Cu_2[CO_3](OH)_2$.

Thành phần hoá học: Cu - 57,4%, CuO - 71,9 %, CO_2 - 19,9 %, H_2O - 8,2 %. Malachit đôi khi chứa tạp chất Zn.

Trong cấu trúc tinh thể của malachit, các ion Cu^{2+} chiếm vị trí trong hình tám mặt biến dạng, được bao quanh bởi $(OH)^-$ và O^{2-}, tạo nên hai dạng đa diện khác nhau hợp thành các mạch kéo dài theo trục a.



***Hình 13.4.* Cấu trúc tinh thể malachit:** Dạng cầu (a); Dạng đa diện (b)

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Nhóm không gian $P2_1/a$. $a_o = 9,48$, $b_o = 12,03$, $c_o = 3,21$ Å. Malachit thường có dạng cành, dạng thận, cấu tạo phân đới đồng tâm, dạng đất, dạng vết bám. Đôi khi tạo tập hợp dạng tóc, dạng toả tia, với ánh sợi đặc trưng.

Tính chất vật lý: Màu xanh lá cây, vết vạch xanh nhạt. Ánh thuỷ tinh, ánh tơ. Cát khai hoàn toàn. Độ cứng 3,5. Tỷ trọng 4; Dễ phân huỷ trong HCl.

Tính chất quang học: Hai trục âm (-), Ng = 1,909, Nm = 1,875, Np = 1,655, Ng – Np = 0,254. Vạch rơngen chính: 5,06 – 3,69 – 2,66.

Nguồn gốc. Malachit thành tạo trong đới oxi hoá của mỏ đồng và những mỏ khác chứa quặng sulfua đồng, cùng với azurit, crysocola, đồng tự sinh, cuprit, limonit, thạch cao ...

Ứng dụng: Malachit cùng khoáng vật của đồng trong đới oxi hoá được coi như quặng để điều chế đồng, dùng làm màu xanh; Màu xanh của malachit hoặc vết bám malachit là dấu hiệu tìm kiếm quặng đồng.

Azurit $Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$. (Cu 55,2%)

Thành phần hoá học: CuO - 69,2 %, CO_2 - 25,6 %, H_2O - 5,2 %.

Trong cấu trúc tinh thể của azurit, các ion Cu^{2+} có thể phân bố trong hình vuông, một số ion khác có số phối trí 5 và tạo nên mạch liên tục theo trục b, được liên kết với nhau bởi $[CO_3]^{2-}$.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Nhóm không gian $P2_1C$, a_o=4,97, b_o = 5,84, c_o = 10,29 Å. Tinh thể nhỏ, dạng cột, dạng tấm. Thường tạo nên tinh đám nhỏ, dạng vết bám, dạng đất.

Tính chất vật lý: Màu xanh lam sẫm, ở dạng đất có màu xanh lơ. Vết vạch xanh lơ. Ánh thuỷ tinh. Độ cứng 3,5 - 4. Tỷ trọng 3,8. Dễ tan trong axit.

Tính chất quang học: Hai trục dương (+), Ng = 1,838, Nm = 1,758, Np = 1,730, Ng – Np = 0,108. Vạch rơngen chính: 5,17 – 3,53 – 2,52.

Nguồn gốc: Azurit cộng sinh với malachit, nhưng hiếm gặp hơn malachit. Azurit cũng là dấu hiệu để tìm kiếm mỏ đồng.

Ứng dụng: Azurit được ứng dụng trong sản xuất màu xanh lam.

3. LỚP NITRAT

Nitrat là muối của axit nitric. Khoáng vật của lớp này rất hiếm. Chỉ có saltpeter là phổ biến hơn cả. Nitrat thường gặp ở dạng bở rời, dạng vết bám. Vì chúng dễ hoà tan nên chỉ tồn tại ở nơi khô, nóng.

Nitrat có nguồn gốc sinh vật là chính, chúng được thành tạo do sự phân huỷ vật chất hữu cơ khi có sự tham gia của vi khuẩn.

Saltpeter $Na[NO_3]$

Cấu trúc giống cấu trúc calcit.

Hệ ba phương. Thường gặp ở dạng màng, dạng hạt đặc sít, dạng khối.

Tính chất vật lý: Màu trắng, xám, vàng, đỏ nâu do chứa tạp chất. Cát khai hoàn toàn theo hình mặt thoi (tinh thể giống calcit). Hoà tan trong nước. Có vị mặn. Độ cứng 1,5 - 2. Tỷ trọng 2,25. Bùng cháy khi nung nóng với bột than, nhưng yếu hơn so với saltpeter kali.

Saltpeter kali cũng có tính chất tương tự như saltpeter natri, riêng tỷ trọng thấp hơn (1,99).

Ứng dụng: Saltpeter kali được ứng dụng như khoáng vật làm phân bón tốt nhất. Saltpeter natri và kali được dùng để điều chế axit nitric và chế tạo chất nổ.

4. LỚP PHOSPHAT, ARSENAT VÀ VANADAT

4.1. Đặc điểm chung

Lớp này có tới trên 300 loại khoáng vật. Các cation có mặt trong lớp này là Ca, Fe^{2+}, $(UO_2)^{2+}$, Cu^{2+}, Al và một số kim loại kiềm. Các gốc anion tạo nên các tứ diện như $[PO_4]^{3-}$, $[AsO_4]^{3-}$ và $[VO_4]^{3-}$. Các anion phụ là $(OH)^-$, F^-, Cl^-, O^{2-}, hiếm khi $[CO_3]^{2-}$, $[SO_4]^{2}$... Rất nhiều khoáng vật của lớp này chứa nước kết tinh. Mối liên kết cộng hoá trị trong các gốc anion và mối liên kết ion giữa anion và cation. Trong khoáng vật chứa nước, có mối liên kết hydro.

Trong nhiều khoáng vật phosphat và các hợp chất tương tự, sự thay thế đồng hình cùng hoá trị và khác hoá trị trong phần anion cũng như trong phần cation rất đặc trưng:

Trong apatit - ion Ca được thay thế bởi Sr, $TR^{3+;}$ Fe^{2+} ← Mn^{2+}, Co^{2+}.

Trong erythrin, Fe^{2+} được thay thế bởi Ni^{2+}. Trong nhiều khoáng vật, các anion phụ cũng thay thế nhau, như OH^-, Cl^-, F^-, O^{2-}. Sự thay thế đồng hình giữa anion $[PO_4]^{3-}$ và $[AsO_4]^{3-}$ hạn chế. Đôi khi gốc anion $[PO_4]^{3-}$ được thay thế bởi $[SiO_4]^{4-}$, $[SO_4]^{2-}$ và thậm chí cả $[CO_3]^{2-}$, ví dụ trong apatit.

Trong phosphat và các khoáng vật tương tự, anion là những nhóm riêng biệt, liên kết với cation. Vì vậy chúng có cấu trúc đảo. Những phosphat và khoáng vật có chứa anion phụ, chứa nước được đặc trưng bởi kiểu cấu trúc phối trí, kiểu cấu trúc mạch, lớp, khung. Những khoáng vật có kiểu cấu trúc phối trí, kiểu cấu trúc khung thường có dạng tinh thể đẳng thước. Khoáng vật có kiểu cấu trúc mạch có dạng lăng trụ kéo dài. Phosphat chứa nước kiểu cấu trúc lớp, có dạng tinh thể tấm mỏng, lớp và tập hợp tấm, vảy.

Màu sắc khác nhau của phosphat và các hợp chất tương tự liên quan đến các ion gây màu. Nhiều phosphat và các hợp chất tương tự có tính phát quang.

Trong quá trình magma, phosphat và các hợp chất tương tự là những khoáng vật phụ. Phosphat còn được thành tạo trong quá trình pegmatit, biến chất tiếp xúc trao đổi, greisen và nhiệt dịch. Nhiều khoáng vật phosphat, arsenat, vanadat thành tạo trong quá trình ngoại sinh. Những mỏ phosphat lớn liên quan đến quá trình trầm tích. Nhiều khoáng vật phosphat chứa đất hiếm, nguyên tố phóng xạ được lắng đọng ở thềm sông, ven biển tạo nên mỏ sa khoáng. Phosphat chứa uran và các khoáng vật tương tự được thành tạo trong quá trình ngoại sinh là nguồn nguyên liệu phóng xạ. Các khoáng vật vanadat cũng là nguồn cung cấp vanadium. Màu sắc rực rỡ của một số phosphat và các hợp chất tương tự chứa các nguyên tố mang màu (mica uran, erythrin, annabergit,...) là dấu hiệu tìm kiếm quặng U, Co, Ni...

4.2. Phân loại

Loại đơn giản

Nhóm heterosit		
Heterosit	$(Mn,Fe)[PO_4]$	Hệ thoi
Nhóm xenotim		
Xenotim	$(Y,La...)[PO_4]$	Hệ bốn phương
Nhóm monazit		
Monazit	$(Ce,La...)[PO_4]$	Hệ một nghiêng

Loại phức tạp

Triphylit	$Li(Mn,Fe)[PO_4]$	Hệ thoi

Loại chứa anion phụ

Nhóm apatit		
Apatit	$Ca_5[PO_4]_3(F,Cl,OH,O)$	Hệ sáu phương
Nhóm pyromorphit		
Pyromorphit	$Pb_5[PO_4]_3Cl$	Hệ sáu phương
Mimetit	$Pb_5[AsO_4]_3Cl$	-
Vanadinit	$Pb_5[VO_4]_3Cl$	-
Nhóm amblygonit		
Amblygonit	$LiAl[PO_4]F$	Hệ ba phương
Montebrasit	$LiAl[PO_4](OH)$	-
Nhóm giả hình malachit		
Giả hình malachit	$Cu_5[PO_4]_2(OH)_6$	Hệ một nghiêng
Libethenit	$Cu_2[PO_4](OH)$	Hệ thoi
Olivenit	$Cu_2[AsO_4](OH)$	-
Adamit	$Zn_2[AsO_4](OH)$	-
Triplit	$(Mn,Fe)_2[PO_4]F$	Hệ một nghiêng
Nhóm lazulit		
Lazulit	$(Mg,Fe)Al_2[PO_4]_2(OH)_2$	Hệ một nghiêng
Nhóm herderit		
Herderit	$CaBe[PO_4](OH,F)$	Hệ một nghiêng

Loại chứa nước

Nhóm churchit		
Churchit	$Y[PO_4].2H_2O$	Hệ một nghiêng
Nhóm vivianit		
Vivianit	$Fe_3[PO_4]_2.8H_2O$	Hệ một nghiêng
Erythrin	$Co_3[AsO_4]_2.8H_2O$	-
Annabergit	$Ni_3[AsO_4]_2.8H_2O$	-

Nhóm mica uran		
Torbernit	$Cu(UO_2)_2[PO_4]_2.12H_2O$	Hệ bốn phương
Autunit	$Ca(UO_2)_2[PO_4]_2.8H_2O$	-
Zeunerit	$Cu(UO_2)_2[AsO_4]_2.8H_2O$	-
Cariotit	$K_2(UO_2)_2[V_2O_8].3H_2O$	Hệ một nghiêng
Tyuyamunit	$Ca(UO_2)_2[V_2O_8].8H_2O$	Hệ thoi
Nhóm scorodit		
Scorodit	$Fe[AsO_4].2H_2O$	Hệ thoi
Variscit	$(Al,Fe)[PO_4].2H_2O$	Hệ thoi
Nhóm biruza		
Biruza	$Cu(Al,Fe)_6[PO_4]_4(OH)_8.4H_2O$	Hệ ba nghiêng
Eosphorit	$(Mn,Fe)Al[PO_4](OH)_2.H_2O$	Hệ thoi

4.3. Mô tả khoáng vật

Monazit (Ce,La...)[PO_4]

Thành phần hoá học: Ce_2O_3 - 21,08 - 32,29%; La_2O_3 - 27,90 - 41,83%; P_2O_5 - 24,9 - 29,70%; ThO_2 khoảng 5 - 10% , thậm chí có thể tới 28%. Các tạp chất ZrO_2, SiO_2, CaO, MgO, MnO, PbO, Fe_2O_3, Al_2O_3 chiếm lượng nhỏ. Trong cấu trúc tinh thể, ion Ce^{3+} có số phối trí 9 (6 + 3), có nghĩa là được bao quanh bởi 6 ion $[PO_4]^{3-}$, ion Ce^{3+} liên quan chặt chẽ với ba cặp ion oxi theo các cạnh của ba tứ diện $[PO_4]^{3-}$, phân bố trong mặt phẳng {100}; liên kết kém bền vững hơn với các ion oxi còn lại thuộc về các đỉnh của ba tứ diện $[PO_4]^{3-}$ của các lớp bên cạnh.

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Nhóm không gian $P2_1/m$. a_o=6,792, b_o= 7,04, c_o = 6,46 Å. Tinh thể dạng tấm dầy, đơn tinh thể trong mạch pegmatit. Màu nâu đỏ, vàng nâu, vàng chanh. Ánh thuỷ tinh, mỡ. Cát khai hoàn toàn theo {100}. Độ cứng 5 - 5,5. Tỷ trọng gần 5. Có tính phóng xạ.

Tính chất quang học: Hai trục dương (+). Ng = 1,540 –1,850, Nm = 1,787 – 1,801, Np = 1,785 – 1,800. Vạch rơngen chính: 3,30 – 3,09 – 2,87.

Nguồn gốc: Monazit là khoáng vật phụ trong granit. Trong pegmatit monazit gặp cùng với feldspar, zircon, ilmenit, xenotim, uraninit... Thường gặp trong greisen, trong mạch anpi, trong đá biến chất.

Ứng dụng: Monazit là quặng của đất hiếm và thori.

Apatit. $Ca_5[PO_4]_3(F,Cl,OH,O)$.

Apatit thường chứa các tạp chất đồng hình Sr^{2+}, TR^{3+}, Y^{3+}, Mn^{2+}.

Trong cấu trúc tinh thể (Hình 13.5) các ion Ca tạo nên mạch liên kết với nhau bởi các tứ diện $[PO_4]^{3-}$, ion calci có hai loại số phối trí, số phối trí của Ca_I là 7 (6 oxi + 1 flo) và Ca_{II} có số phối trí 9.

Bảng 13.3. **Thành phần hoá học của khoáng vật nhóm apatit (%)**

Khoáng vật	CaO	PbO	P_2O_5	Cl	F
Flo-apatit	55,5		42,3	-	3,8
Chlo-apatit	53,8		41,0	6,8	
Pyromorphit		82,0	15,4	2,6	

Hệ sáu phương. Dạng đối xứng 6/m. Nhóm không gian $P6_3/m$. $a_o = 9,39$, $c_o = 6,89$ Å. Tinh thể thường có dạng lăng trụ sáu phương và tháp đôi kéo dài hoặc ngắn (Hình 13.6). Kích thước tinh thể rất khác nhau, từ rất nhỏ, chỉ có thể quan sát dưới kính hiển vi đến kích thước lớn với trọng lượng 50kg. Apatit còn tồn tại ở dạng tập hợp hạt đặc sít, dạng đường.

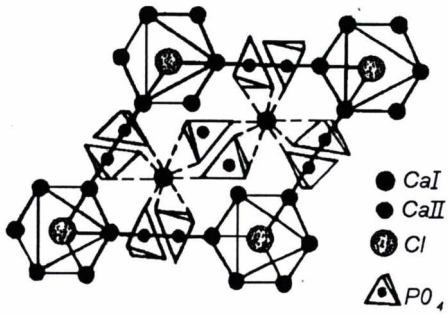
Tính chất vật lý: Màu xanh vàng, trắng, xanh da trời, nâu đỏ, hồng, đen. Vết vạch sáng màu. Ánh thuỷ tinh. Cát khai không hoàn toàn. Vết vỡ không phẳng. Giòn. Độ cứng 5. Tỷ trọng 3,2. Màu phát quang xanh hoặc hồng.

Tính chất quang học: Một trục âm (-), Ng = 1,633, Np = 1,630. Vạch rơngen chính 2,80 – 2,70 – 1,84.

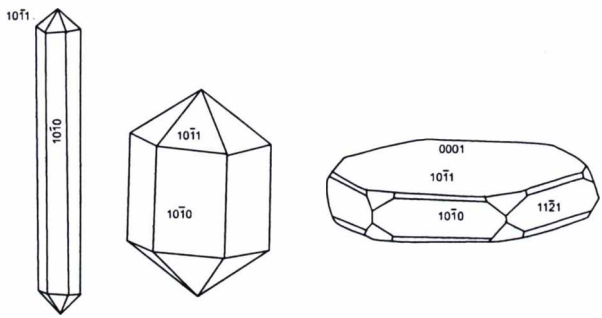
Biến thể. Tương ứng với thành phần anion phụ có các biến thể flo-, clo- hydroxin - oxi - apatit. Nếu apatit chứa nhóm $[CO_3]^{2-}$ gọi là carbonat - apatit hoặc phosphorit.

Nguồn gốc: Apatit có nguồn gốc magma, thường gặp trong đá xâm nhập axit trung tính, như khoáng vật phụ, đôi khi tạo mỏ công nghiệp lớn. Trong đá kiềm (sienit chứa nephelin), cùng với nephelin, apatit là một trong những khoáng vật tạo đá chủ yếu. Trong đá carbonat, apatit cũng chiếm lượng lớn. Apatit có trong pegmatit cùng với muscovit. Trong một số mỏ có nguồn gốc tiếp xúc trao đổi, apatit có kích thước lớn, màu xanh da trời hoặc xanh lục - xanh da trời nhạt, trong tổ hợp với diopsit, phlogopit, calcit, scapolit. Đồng thời, có thể tạo nên đá diopsit - apatit dạng hạt. Apatit cũng có trong các mạch kiểu anpi. Phosphorit có nguồn gốc sinh hoá.

Ứng dụng: Apatit là nguồn cung cấp photpho, đồng thời với việc thu hồi cả TR và Sr.



Hình 13.5. **Cấu trúc tinh thể apatit trong mặt chiếu trên {001}**



Hình 13.6. **Tinh thể apatit**

Pyromorphit $Pb_5[PO_4]_3Cl$

Đôi khi chứa các tạp chất CaO, As_2O_5, Cr_2O_3.

Cấu trúc tinh thể của pyromorphit giống cấu trúc của apatit.

Hệ sáu phương. Dạng đối xứng 6/m. Nhóm không gian $P6_3/m$. a_o = 9,97, c_o = 7,32Å, $a_o : c_o$ = 1: 0,735. Tinh thể dạng lăng trụ. Màu xanh lục, ánh kim cương. Độ cứng 3,5 - 5. Không có cát khai. Tỷ trọng 6,7 - 7,1.

Tính chất quang học: Một trục âm (-), Ng = 2,058, Np = 2,048. Vạch rơngen chính: 4,09 – 2,95 – 2,05.

Nguồn gốc: Pyromorphit thành tạo trong đới oxi hoá của mỏ chì. Tổ hợp với galenit, anglesit và những khoáng vật khác của đới oxi hoá. Đôi khi tạo giả hình theo galenit. Pyromorphit còn gặp trong mạch nhiệt dịch nhiệt độ thấp.

Ứng dụng: Nếu pyromorphit tập trung thành mỏ lớn thì có thể coi là quặng chì.

Vivianit $Fe_3[PO_4]_2.8H_2O$. FeO - 43%

Thành phần hóa học: FeO - 43%, P_2O_5 - 28,3%, H_2O - 28,7%

Trong cấu trúc tinh thể của vivianit, ion Fe^{2+} chiếm vị trí trong hình tám mặt $FeO_2(OH)_4$ và $FeO_4(H_2O)_2$, cùng với các tứ diện $[PO_4]^{3-}$ tạo nên lớp song song với {010}. Giữa các lớp có mối liên kết hydro yếu.

Hệ một nghiêng. Vivianit thường tạo nên tập hợp toả tia, tập hợp dạng sao; đôi khi có dạng đất màu trắng.

Tính chất vật lý: Màu của tinh thể vivianit tinh khiết là màu xanh lục sáng, nếu bị oxi hoá thì có màu xanh lam xám, xanh lam đến xanh lam tối. Ánh thủy tinh, độ cứng 1,5 - 2. Tỷ trọng 2,6.

Nguồn gốc: Vivianit là khoáng vật ngoại sinh. Thường gặp trong các mỏ sắt có nguồn gốc hồ hoặc biển.

Ứng dụng: Vivianit dùng làm màu xanh.

Torbernit $Cu(UO_2)_2[PO_4]_2.12H_2O$

Hệ bốn phương. Thường tạo nên tinh thể dạng vảy 4 phương. Màu xanh lục tươi.

Autunit $Ca(UO_2)_2[PO_4]_2.8H_2O$

Hệ bốn phương. Thường có dạng tấm mỏng hoặc vết bám màu xanh - vàng. Dạng đối xứng 4/mmm. Nhóm không gian I4/mmm. a_o = 7,0, c_o = 20,67 Å. Vạch rơngen chính: 10,33 – 4,96 – 3,59.

Torbernit và autunit đều có cát khai rất hoàn toàn. Phóng xạ mạnh. Ánh xà cừ. Độ cứng từ 1 - 2,5. Tỷ trọng khoảng 3 - 4,5. Có tính phát quang, màu phát quang xanh lục chói.

Bảng 13.4. **Thành phần hoá học khoáng vật nhóm mica uran (%)**

Khoáng vật	CaO	CuO	UO_3	P_2O_5	H_2O
Torbernit		7,73	57,50	14,50	20,30
Autunit	6,10		62,70	15,50	15,70

Tính chất quang học: Một trục âm (-), Ng = 1,577, Np = 1,553.

Nguồn gốc. Torbernit và autunit có nguồn gốc ngoại sinh. Đây là những khoáng vật của đới oxi hoá ở các mỏ uran, tạo tổ hợp với uraninit những khoáng vật khác của uran, vanadium.

Biruza $Cu(Al,Fe)_6[PO_4]_4(OH)_8.4H_2O$.

Thành phần hóa học: CuO - 9,78 %, Al_2O_3 - 37,6%;; P_2O_5 - 34,9%; H_2O - 17,72%. Thường chứa tạp chất Fe_2O_3, tới 21%.

Trong cấu trúc tinh thể, các hình tám mặt liên kết với các tứ diện $[PO_4]^{3-}$ bởi các đỉnh chung tạo nên kiểu cấu trúc khung. Trong khoang trống lớn của hình tám mặt là ion Cu^{2+}, được bao quanh bởi 4(OH) + 2(H_2O).

Hệ ba nghiêng. Dạng đối xứng $\bar{1}$. Nhóm không gian $P\bar{1}$. a_o = 7,48, b_o = 9,95, c_o = 7,69 Å. Thường tạo nên khối đặc sít ẩn tinh. Tinh thể rất hiếm.

Tính chất vật lý: Màu xanh lơ, xanh lục. Ánh sáp. Vết vỡ vỏ sò. Độ cứng 5 - 6. Tỷ trọng gần 2,6 – 2,8 .

Tính chất quang học: Hai trục dương (+), Ng = 1,65, Nm = 1,62, Np = 1,61. Vạch rơngen chính: 6,17 – 3,68 – 3,44.

Nguồn gốc: Biruza có nguồn gốc ngoại sinh, tạo dạng mạch nhỏ trong dăm kết và thường tổ hợp với hydroxit sắt.

Ứng dụng. Biruza được ứng dụng làm đồ mỹ nghệ.

5. LỚP SULFAT

5.1 Đặc điểm chung

Những khoáng vật của lớp này là muối của axit sulfuric. Trong thành phần của chúng có các nguyên tố kiềm (Na, K), các nguyên tố kiềm đất (Mg, Ca, Sr, Ba) và Pb, Cu, Fe, Al.

Trong hình bốn mặt $[SO_4]^{2-}$ lưu huỳnh tồn tại ở mức độ oxi hoá cao. Đối với sulfat đặc trưng bởi mối liên kết ion. Trong sulfat bazơ và sulfat chứa nước vai trò của mối liên kết hydro rất lớn. Sự thay thế cùng hóa trị và khác hoá trị có giới hạn rất đặc trưng. Đồng hình hoàn chỉnh chỉ được xác định giữa barit $Ba[SO_4]$ và celestin $Sr[SO_4]$. Ngoài ra, trong barit, Ba thường được thay thế bởi ion Pb^{2+} và Ra^{2+}. Trong anhydrit thường có tạp chất TR^{3+}, Mn^{2+}. Có sự thay thế đồng hình giữa các cation Fe, Cu, Zn trong sulfat chứa nước.

Yếu tố cấu trúc cơ bản của sulfat là các anion riêng lẻ $[SO_4]^{2-}$. Vì vậy tất cả các khoáng vật sulfat đều có một kiểu cấu trúc. Dựa theo đặc điểm thành phần sulfat được phân ra sulfat đơn giản không chứa nước, sulfat phức tạp với anion phụ và sulfat chứa nước phân biệt bởi chi tiết cấu trúc.

Kiểu cấu trúc phối trí đặc trưng cho sulfat đơn giản với mối liên kết yếu giữa cation và anion. Vì vậy sulfat đơn giản thường có dạng tấm, dạng kéo dài, có cát khai hoàn toàn.

Kiểu cấu trúc lớp biểu hiện rõ đối với sulfat bazơ và một số sulfat chứa nước với mối liên kết hydro. Những sulfat này thường có dạng tập hợp vảy nhỏ hoặc tinh thể dạng tấm (thạch cao) với cát khai rất hoàn toàn theo một hướng. Sulfat được đặc trưng bởi độ cứng trung bình và thấp.

Đa số sulfat không màu. Một số sulfat có màu do các nguyên tố gây màu - Cu^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}; hoặc do tạp chất có màu (ví dụ: barit có màu đỏ do các mảnh nhỏ hematit). Sulfat của nguyên tố kiềm và sulfat chứa nước dễ hoà tan trong nước và có vị hơi mặn, mặn đắng.

Nguồn gốc của sulfat liên quan với quá trình tạo khoáng ngoại sinh và nội sinh. Trong điều kiện nhiệt dịch barit được thành tạo cùng với celestin, anhydrit, alunit. Sự thành tạo các mỏ thạch cao, anhydrit, sulfat đơn giản, sulfat chứa nước của kim loại kiềm và magnesi liên quan với quá trình lắng đọng trầm tích trong vũng vịnh, biển khép kín.

Trong quá trình oxi hoá các mỏ sulfua, các sulfat chứa nước của Pb, Cu, Fe và một số kim loại khác cùng thạch cao được thành tạo. Anhydrit được thành tạo trong quá trình biến chất do thạch cao bị mất nước.

Ứng dụng: Nhiều sulfat được coi như là nguyên liệu để thu hồi kim loại Ba, Sr, Al, Mg... và là nguyên liệu cho xây dựng (thạch cao).

5.2. Phân loại sulfat cấu trúc đảo

Loại đơn giản

Nhóm thenardit		
Thenardit	$Na_2[SO_4]$	Hệ thoi
Nhóm anhydrit		
Anhydrit	$Ca[SO_4]$	-
Nhóm barit		
Barit	$Ba[SO_4]$	-
Celestin	$Sr[SO_4]$	-
Anglesit	$Pb[SO_4]$	-

Loại phức tạp

Nhóm langbeinit		
Langbeinit	$K_2Mg_2[SO_4]_3$	Hệ lập phương
Nhóm glauberit		
Glauberit	$Na_2Ca[SO_4]_2$	Hệ một nghiêng
Vanthofit	$Na_6Mg[SO_4]_4$	-
Glaserit	$K_2Na_4[SO_4]_3$	Hệ ba nghiêng

Loại chứa anion phụ

Nhóm brochantit		
Brochantit	$Cu_4[SO_4](OH)_6$	Hệ thoi
Antlerit	$Cu_3[SO_4](OH)_4$	Hệ một nghiêng

Nhóm alunit		
Alunit	$KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$	Hệ ba phương
Jarosit	$KFe_3^{3+}[SO_4]_2(OH)_6$	-
Nhóm burkeit		
Burkeit	$Na_8[SO_4]_2[CO_3]$	Hệ thoi

Loại chứa nước

Nhóm thạch cao		
Thạch cao	$Ca[SO_4].2H_2O$	Hệ một nghiêng
Nhóm mirabilit		
Mirabilit	$Na_2[SO_4].10H_2O$	-
Nhóm kieserit		
Kieserit	$Mg[SO_4]H_2O$	-
Petahydrit	$Mg[SO_4].5H_2O$	Hệ ba phương
Hexahydrit	$Mg[SO_4].6H_2O$	Hệ một nghiêng
Nhóm chalcanthit		
Chalcanthit	$Cu[SO_4].5H_2O$	Hệ ba nghiêng
Melanterit	$Fe[SO_4].7H_2O$	Hệ một nghiêng
Goslarit	$Zn[SO_4].7H_2O$	Hệ một nghiêng
Epsomit	$Mg[SO_4].7H_2O$	Hệ thoi
Nhóm astrakhanit		
Astrakhanit	$Na_2Mg[SO_4]_2.10H_2O$	Hệ một nghiêng
Loweit	$Na_2Mg[SO_4]_2.4H_2O$	-
Schoenit	$K_2Mg[SO_4]_2.6H_2O$	-
Nhóm polyhalit		
Polyhalit	$K_2Ca_2Mg[SO_4]_4.2H_2O$	Hệ ba nghiêng
Gergeit	$K_2Ca_5[SO_4]_6.H_2O$	Hệ một nghiêng
Syngenit	$K_2Ca[SO_4]_2.H_2O$	-
Nhóm phèn chua		
Phèn chua	$KAl[SO_4]_2.12H_2O$	Hệ lập phương
Nhóm kainit		
Kainit	$KMg[SO_4]Cl.3H_2O$	Hệ một nghiêng

5.3. Mô tả khoáng vật

Thenardit $Na_2[SO_4]$

Thành phần hoá học: Na_2O - 56,3%; SO_3 - 43,7%, đôi khi có tạp chất K_2O.

Trong cấu trúc tinh thể, ion Na ở vị trí có số phối trí 6, bao quanh bởi oxi thuộc anion $[SO_4]^{2-}$.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Nhóm không gian Fddd. a_o = 5,85, b_o = 12,29, c_o = 9,75 Å. Thường gặp ở dạng tập hợp tinh thể, dạng màng; có khả năng hấp phụ hơi ẩm từ không khí để tạo nên một màng bột trắng của sulfat nước, dễ bở tơi.

Tính chất vật lý: Không màu. Cát khai không hoàn toàn. Độ cứng 2 - 3. Tỷ trọng 2,7. Có vị mặn.

Tính chất quang học: Hai trục dương (+), Ng = 1,485, Nm = 1,474, Np = 1,464, Ng – Np = 0,021. Vạch rơngen chính: 4,62 – 3,10 – 2,82.

Nguồn gốc: Nguồn gốc ngoại sinh. Thenardit được thành tạo cùng với những khoáng vật sulfat chứa nước dễ hoà tan trong hồ, đầm lầy, vũng vịnh biển, đồng thời, do mirabilit bị mất nước.

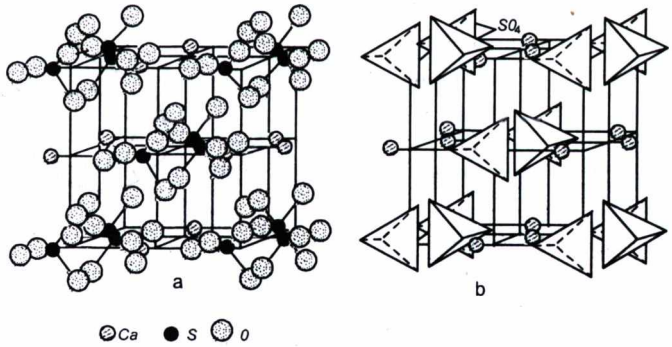
Ứng dụng: Trong công nghiệp hoá học thenardit được sử dụng như nguyên liệu để sản xuất soda.

Anhydrit $Ca[SO_4]$

Thành phần hoá học CaO - 41,2 %, SO_3 - 58,8 %.

Anhydrit đôi khi chứa các tạp chất đồng hình Mn, Mg, Sr, TR.

Trong cấu trúc tinh thể ion Ca có số phối trí 8 được bao quanh bởi oxi của các anion $[SO_4]^{2-}$ (Hình 13.7).



Hình 13.7. **Cấu trúc tinh thể anhydrit; dạng cầu (a); dạng đa diện (b)**

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Nhóm không gian Pmmm (Amma). a_o = 6,95, b_o = 6,96, c_o = 6,21 Å. Tinh thể dạng tấm dày, gần như đẳng thước. Tập hợp đặc sít, hạt nhỏ.

Tính chất vật lý: Màu trắng, xám, xanh da trời nhạt. Vết vạch trắng. Ánh thuỷ tinh, đôi khi có ánh xà cừ yếu trên mặt cát khai hoàn toàn. Độ cứng 3,5. Tỷ trọng 3,0.

Tính chất quang học: Hai trục dương (+), Ng = 1,614, Nm = 1,575, Np = 1,570, Ng – Np = 0,044. Vạch rơngen chính: 3,50 – 2,85 – 1,64.

Nguồn gốc: Anhydrit là khoáng vật quan trọng của đá trầm tích đi cùng với thạch cao, halit. Anhydrit thành tạo từ nước biển ở nhiệt độ cao hơn 42°C. Khi nhiệt độ hạ thấp thì thạch cao được thành tạo. Trong trường hợp hàm lượng muối NaCl và đặc biệt $MgCl_2$ cao, anhydrit có thể được thành tạo ở nhiệt độ thấp (20 - 30°C). Ở điều kiện áp suất thường và có nước, anhydrit chuyển thành thạch cao với thể tích tăng lên (30%). Anhydrit cũng được thành tạo do thạch cao mất nước trong quá trình biến chất.

Ứng dụng: Anhydrit dùng để sản xuất xi măng.

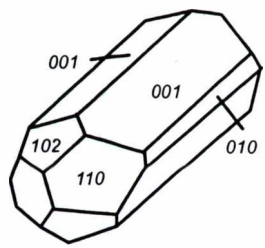
Celestin Sr[SO_4]

Thành phần hoá học: SrO - 56,4 %, SO_3 - 43,6 %. Celestin thường chứa Ba, Ca.

Trong cấu trúc tinh thể của celestin, khác với cấu trúc của anhydrit, ion Sr^{2+} được bao quanh bởi 12 nguyên tử oxi, thuộc về bảy anion $[SO_4]^{2-}$, trong số đó, mười oxi phân bố theo các cạnh của 5 tứ diện, còn 2 oxi phân bố trên đỉnh của hai hình tứ diện còn lại.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Nhóm không gian Pnma, a_o = 8,38, b_o = 5,37, c_o = 6,85 Å. Tinh thể dạng tấm, lăng trụ (Hình 13.8), hình tháp đôi, đôi khi kéo dài. Tập hợp dạng bó sợi, hạt, đặc sít. Rất hiếm ở dạng tinh đám, tinh tiết.

Tính chất vật lý: Màu xanh da trời, xanh lơ trắng, xám, thường trong suốt. Cát khai không hoàn toàn theo {001}. Ánh thuỷ tinh, ánh xà cừ trên mặt cát khai. Độ cứng 3- 3,5. Tỷ trọng 4. Sau khi nung nóng và thấm ướt ngọn lửa có màu đỏ (phản ứng stronti).



Hình 13.8. **Tinh thể celestin**

Tính chất quang học: Hai trục dương (+), Ng = 1,631, Nm = 1,624, Np = 1,622. Vạch rơngen chính: 3,30 – 2,97 – 2,04.

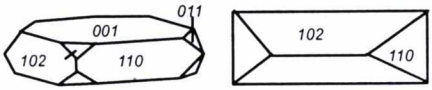
Nguồn gốc: Chủ yếu có nguồn gốc trầm tích, cộng sinh với thạch cao, calcit, barit, lưu huỳnh. Cũng có thể có nguồn gốc nhiệt dịch nhiệt độ thấp.

Ứng dụng: Celestin là nguyên liệu chủ yếu để thu hồi Sr và muối Sr, sử dụng trong công nghiệp sản xuất đường, chế tạo thuốc nổ.

Barit Ba[SO_4] (BaO 65,7%)

Thành phần hoá học: BaO - 65,7 %, SO_3 - 34,3 %. Barit thường chứa Sr, Ca đôi khi Pb, Ra. Cấu trúc giống cấu trúc celestin.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Nhóm không gian Pnma, a_o = 8,87, b_o = 5,45, c_o = 7,14 Å. Tinh thể dạng tấm (Hình 13.9), tập hợp hạt, đặc sít, lá, tinh đám.



Hình 13.9. Tinh thể barit

Tính chất vật lý: Không màu, đôi khi trong suốt, thường trắng, xám, đỏ, xanh lam, nâu và những màu khác do tạp chất. Vết vạch trắng, cát khai hoàn toàn theo {001}, theo hai hướng khác cát khai kém hoàn toàn hơn. Ánh thuỷ tinh, đôi khi ánh xà cừ. Độ cứng 3 - 3,5. Tỷ trọng 4,5.

Tính chất quang học: Hai trục dương (+), Ng = 1,648, Nm = 1,637, Np = 1,636. Vạch rơngen chính: 3,44 – 3,32 – 3,10.

Nguồn gốc: Barit có nguồn gốc nhiệt dịch, cộng sinh với galenit, sphalerit, pyrit, cinabar, fluorit. Thường tạo mạch barit độc lập. Barit có nguồn gốc ngoại sinh thành tạo trong đới mũ sắt do phản ứng hoà tan của muối bari với sulfat của các kim loại khác hoặc với H_2SO_4.

Ứng dụng: Barit được sử dụng trong công nghiệp ở dạng tinh khiết và ở dạng chế phẩm của bari. Barit được ứng dụng trong kỹ thuật khoan với chức năng làm tăng tỷ trọng của dung dịch sét, trong công nghiệp sơn, giấy bồi tường, vải sơn, nilon; Muối bari dùng diệt sâu bọ trong nông nghiệp, dùng trong ngành y, làm chất chống phóng xạ.

Anglesit $Pb[SO_4]$

Thành phần hoá học: Pb - 68,3 %, PbO - 73,63 %, SO_3 - 26,4 %. Tạp chất BaO tới 8,45 %. Cấu trúc tinh thể của anglesit giống cấu trúc của celestin.

Hệ thoi. Dạng đối xứng mmm. Nhóm không gian Pnma, a_o = 8,47, b_o = 5,39, c_o = 6,94 Å. Anglesit tạo tinh thể nhỏ, dạng tấm, tinh thể kéo dài và cả khối hạt đặc sít.

Tính chất vật lý: Không màu hoặc trắng. Ánh kim cương. Độ cứng 2,5- 3. Tỷ trọng 6,3.

Tính chất quang học: Hai trục dương (+), Ng = 1,894, Nm = 1,882, Np = 1,877. Ng – Np = 0,017. Vạch rơngen chính: 4,26 – 3,33 – 3,00.

Nguồn gốc: Anglesit có trong đới oxi hoá của mỏ chì, tổ hợp với galenit, cerusit và những khoáng vật thứ sinh khác của chì.

Ứng dụng: Cùng với khoáng vật khác của chì, anglesit được dùng để lấy chì.

Alunit $KAl_2[SO_4]_2(OH)_6$

Thành phần hoá học: K_2O - 11,4%; Al_2O_3 - 37,0%; SO_3 - 38,6%, H_2O - 13 %. Đôi khi chứa tạp chất đồng hình Na, TR.

Trong cấu trúc tinh thể ion Al được bao quanh bởi bốn nhóm $(OH)^-$ và hai ion oxi. Cation có kích thước lớn K có số phối trí 12, có nghĩa là được bao quanh bởi 6 O^{2-} và 6

$(OH)^-$ tạo nên những lớp anion $[SO_4]^{2-}$. Những lớp này, luân phiên với các lớp được tạo nên từ $AlO_2(OH)_4$.

Hệ ba phương. Dạng đối xứng $\bar{3}$m. Nhóm không gian R3m, a_o = 6,97, c_o = 17,38 Å. Alunit tạo nên khối hạt, đặc sít, thường có kiến trúc dăm kết.

Tính chất vật lý: Màu trắng, xám nhạt, vàng nhạt, đỏ nhạt. Độ cứng 3,5 - 4. Tỷ trọng 2,8.

Tính chất quang học: Một trục dương (+), Ng = 1,592, Np = 1,572, Ng – Np = 0,020. Vạch rơngen chính: 2,98 – 2,29 – 1,89.

Nguồn gốc: Nguồn gốc nhiệt dịch liên quan tới sự hoạt động của núi lửa, alunit được thành tạo do tác dụng của dung dịch axit sulfuric lên đá phun trào giàu kiềm. Cùng với quá trình alunit hoá là quá trình kaolinit hoá và silic hoá.

Ứng dụng: Alunit là nguyên liệu để sản xuất phèn và lấy nhôm.

Thạch cao $Ca[SO_4].2H_2O$

Thành phần hoá học: CaO - 32,5 %, SO_3 - 46,6 %, H_2O - 20,9 %.

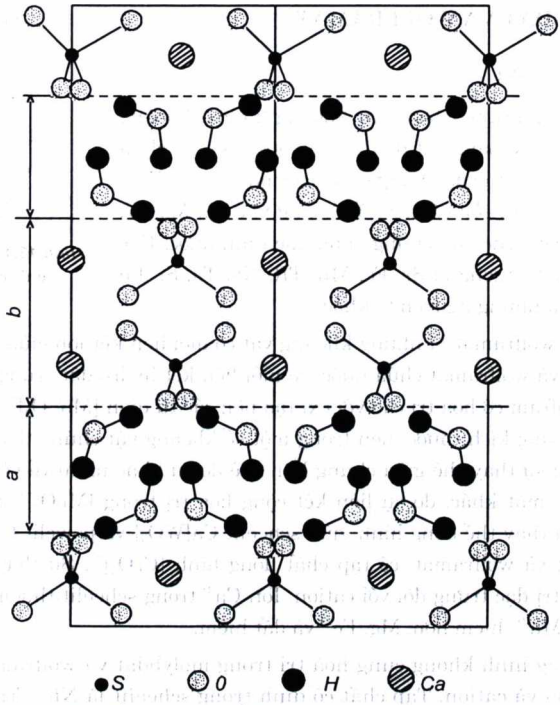
Trong cấu trúc tinh thể thạch cao, các ion calci tạo nên đa diện phối trí tám đỉnh và có cạnh chung với tứ diện $[SO_4]^{2-}$, được bao quanh bởi ion oxi của các phân tử nước. Kiểu lớp được đặc trưng bởi sự luân phiên giữa hai lớp Ca và $[SO_4]^{2-}$ với các lớp được tạo nên từ phân tử H_2O (Hình 13.10).

Hệ một nghiêng. Dạng đối xứng 2/m. Nhóm không gian C2/c, a_o = 6,28, b_o = 15,15, c_o = 5,67 Å. Tinh thể có dạng tấm dầy, đôi khi tinh thể rất lớn. Song tinh "đuôi én" đặc trưng (Hình 13.11). Tập hợp đặc sít, dạng hạt, lá, tóc.

Tính chất vật lý: Màu trắng, thường trong suốt, màu xám, hồng do tạp chất. Vết vạch trắng. Ánh thuỷ tinh, ánh tơ đối với thạch cao có dạng tóc. Cát khai rất hoàn toàn theo {010}. Theo cát khai có thể tách thành tấm mỏng. Độ cứng 2. Tỷ trọng 2,3.

Tính chất quang học: Hai trục dương (+), Ng = 1,530, Nm = 1,523, Np = 1,520, Ng – Np = 0,010. Vạch rơngen chính: 7,56 – 4,27 – 3,06.

Biến thể: Thạch cao dạng tóc đặc sít với ánh tơ gọi là selenid.



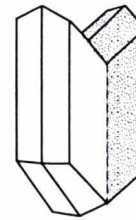
Hình 13.10. **Cấu trúc tinh thể thạch cao trong mặt chiếu trên {010}**
a - Lớp được tạo từ ion Ca^{2+} và $[SO^4]^{2-}$
b - Lớp từ các phân tử nước

Nguồn gốc: Thạch cao liên quan chặt chẽ với anhydrit. Đó là trầm tích hoá học đặc trưng có nguồn gốc trầm tích biển. Thạch cao còn gặp cùng với halit, lưu huỳnh tự sinh, thạch cao có thể thành tạo trong quá trình hydrat hoá anhydrit, trong đới phong hoá khoáng vật sulfua và lưu huỳnh tự sinh. Trong quá trình này, thạch cao cùng với tạp chất sét và tạp chất khác tạo nên "mũ thạch cao". Cũng như anhydrit, thạch cao còn có trong sản phẩm của hoạt động fumarole (phun khí).

Ứng dụng: Nung nóng tới 120 - 140°C thạch cao chuyển thành $CaSO_4.1/2H_2O$. Ở nhiệt độ cao thạch cao không chứa nước và được ứng dụng trong công việc (phù điêu) đắp nổi, kiến trúc, trát vữa trang trí, trong y học, trong công nghiệp xi măng, công nghiệp giấy, nặn tượng. Thạch cao dạng tóc selenid được sử dụng làm vật trang trí.

6. LỚP MOLYBDAT VÀ WOLFRAMAT

6.1. Đặc điểm chung



Hình 13.11. Song tinh "đuôi én" của thạch cao

Molybdat và wolframat bao gồm khoảng 25 loại khoáng vật. Chủ yếu là các khoáng vật đơn giản và khoáng vật chứa nước. Trong thành phần của chúng chứa các ion Ca, Pb, Fe^{3+}, Cu^{2+}, $(UO_2)^{2+}$. Ngoài ra còn có một số khoáng vật của Mo, W, UO_2, Al, Si mà cấu trúc của chúng chưa xác định được. Các nguyên tố tạp chất thường là Sr, Fe, Mn, TR, Nb, Ta, Si, Pb đôi khi là V, Cr và những nguyên tố khác.

Molybdat và wolframat là những khoáng vật có mối liên kết ion giữa cation và anion. Trong molybdat và wolframat chứa nước, có mối liên kết hydro đặc trưng. Các nguyên tố molybden và vonfram có hoá trị cao với oxi tạo nên các tứ diện $[Mo^{6+}O_4]^{2-}$ và $[W^{6+}O_4]^{2-}$. Do có cùng hoá trị, cùng kích thước, nên trong một số khoáng vật chúng thay thế đồng hình cho nhau. Nhưng sự thay thế giữa chúng hạn chế do sự khác nhau về yếu tố nhiệt độ và cấu trúc điện tử; mặt khác, do sự liên kết cộng hoá trị trong $[MoO_4]^{2-}$ mạnh hơn trong $[WO_4]^{2-}$. Ví dụ sự thay thế đồng hình giữa scheelit $Ca[WO_4]$ và powelit $Ca[MoO_4]$. Trong một số molybdat và wolframat, có tạp chất đồng hình $[CrO_4]^{2-}$. Sự thay thế đồng hình không cùng hoá trị đặc trưng đối với cation. Ion Ca^{2+} trong scheelit thường được thay thế bằng ion Sr, Pb, Mn^{2+}, hiếm hơn, Mg, Fe^{2+} và đất hiếm.

Thay thế đồng hình không cùng hoá trị trong molybdat và wolframat xảy ra đồng thời đối với anion và cation. Tạp chất cố định trong scheelit là Nb^{5+}, Ta^{5+} khi thay thế nguyên tố hoá trị 6 trong gốc anion, sẽ kéo theo sự thay thế không cùng hoá trị giữa cation để trung hoà điện tích, ví dụ theo sơ đồ:

$$Ca_{1-n}(TR^{3+}_{Ca2+})^{+}_{n}[WO_4]_{1-n} \quad \{[NbO_4]^{3-}_{n}\}^{-}_{n}$$

Những đặc điểm về cấu trúc đã ảnh hưởng tới mối liên kết trong molybdat, wolframat. Tất cả đều có cấu trúc đảo. Các gốc anion $[MoO_4]^{2-}$ và $[WO_4]^{2-}$ tạo nên các nhóm riêng lẻ liên kết với nhau bởi cation. Trong molybdat và wolframat đơn giản các cation có kích thước lớn Ca, Pb có số phối trí 8. Trong molybdat, wolframat chứa nước với mối liên kết hydro, cấu trúc dạng lớp tạo nên bởi các nhóm $(OH)^-$ và nước kết tinh H_2O, các cation có kích thước nhỏ như Fe^{3+}, Cu^{2+} có số phối trí 6.

Wolframat của các nguyên tố chuyển tiếp Fe^{2+}, Mn^{2+}, đặc trưng bởi nhóm Wolframit $(Fe, Mn)WO_4$. Nếu xét về cấu trúc và các tính chất vật lý thì chúng gần với oxit phức tạp, có cấu trúc lớp và số phối trí của W, Fe (Mn) là 6.

Đặc điểm vật lý và hình thái của molybdat và wolframat liên quan với đặc điểm cấu trúc, kiểu liên kết hoá học. Đối với molybdat và wolframat có mối liên kết ion,

tinh thể có dạng đẳng thước. Còn khoáng vật có cấu trúc dạng lớp, tinh thể có dạng tấm với cát khai hoàn toàn, thường tạo tập hợp dạng đất, dạng toả tia.

Độ cứng molybdat và wolframat có cấu trúc đảo, đơn giản thường cao hơn (3 - 4,5) loại có cấu trúc dạng lớp (1-2). Molybdat, wolframat đơn giản có ánh kim cương trên mặt tinh thể và mặt cát khai, ánh mỡ trên mặt không phẳng. Màu phụ thuộc vào nguyên tố gây màu. Molybdat và wolframat calci không màu. Khi có mặt TR, Fe, Mn chúng có màu khác nhau. Molybdat và wolframat chì có màu vàng chói, màu da cam. Molybdat, wolframat chứa nước có màu vàng, xanh, liên quan với sự hấp phụ Fe^{3+}, Cu^{2+}, $(UO_2)^{2+}$ được bao quanh bởi $(OH)^-$, H_2O. Tính phát quang của molybdat và wolframat calci liên quan với sự thừa điện tích âm loại $[W^{5+}O_4]^{3-}$ và tạp chất nguyên tố hoạt hoá Mn^{2+}, TR^{2+} và TR^{3+}.

Nguồn gốc: Molybdat, wolframat trong điều kiện nội sinh liên quan chủ yếu với các quá trình thành tạo skarn, greisen, mạch nhiệt dịch (scheelit, molybdoscheelit); còn trong điều kiện ngoại sinh, liên quan đến quá trình oxi hoá molybdat và wolframat. Wolframat và molybdat (scheelit, molybdoscheelit, ferimolybdit, wulfenit) tạo nên mỏ công nghiệp và là khoáng vật quặng quan trọng chứa wonfram và molybden. Powelit, ferimolybdit, wulfenit cũng là khoáng vật quan trọng chứa molybden.

6.2. Phân loại

Loại đơn giản

Nhóm scheelit - powelit:		
Scheelit	$Ca[WO_4]$	Hệ bốn phương
Powelit	$Ca[MoO_4]$	-
Nhóm stolzit - wulfenit:		
Stolzit	$Pb[WO_4]$	Hệ bốn phương
Wulfenit	$Pb[MoO_4]$	-
Chilagit	$Pb[(W,Mo)O_4]$	-
Nhóm Wolframit		
Huebnerit	$Mn[WO_4]$	Hệ một nghiêng
Ferberit	$Fe[WO_4]$	-
Wolframit	$(Fe,Mn)[WO_4]$	-

Loại có anion phụ

Nhóm Lindgenit:		
Lindgenit	$Cu_3[MoO_4]_2(OH)_2$	Hệ một nghiêng
Cuprotungstit	$Cu_2[WO_4](OH)_2$	Hệ bốn phương

Loại chứa nước

Nhóm ferimolybdit:

Ferimolybdit	$Fe_2^{3+}[MoO_4]_3.7H_2O$	Hệ thoi
Feritungstit	$Ca_2Fe_2^{2+}\ Fe_2^{3+}[WO_4]_7.9H_2O$	-

Molybdat - uran chứa nước:

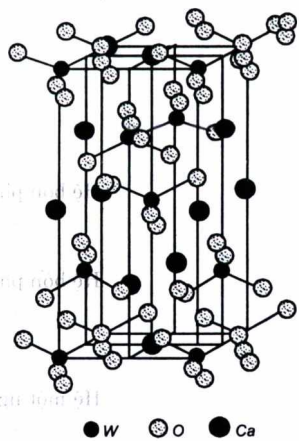
Iriginit	$U[MoO_4]_2(OH)_2.3H_2O$	Hệ một nghiêng
Umohoit	$U[MoO_6].\ 4H_2O$	Hệ ba nghiêng
Magurmolit	$Mg(UO_2)_2[MoO_4]_2(OH)_2.5H_2O$	Hệ một nghiêng

6.3. Mô tả khoáng vật

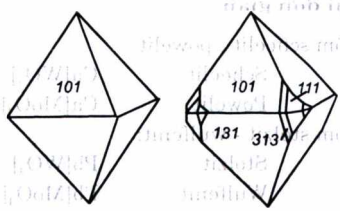
Scheelit Ca[WO$_4$].

Thành phần hoá học: WO_3 - 80,6%, CaO - 9,4 %. Tạp chất MoO_3 tới 10 %, CuO tới 7%.

Scheelit thường chứa molybden ở dạng tạp chất đồng hình tạo nên dung dịch rắn với powelit và chứa các tạp chất đồng hình TR, Sr, Mn, Nb, Ta ... Trong cấu trúc tinh thể scheelit (Hình 13.12) các nhóm tứ diện $[WO_4]^{2-}$ liên kết với ion calci ở vị trí có số phối trí 8.



Hình 13.12. Cấu trúc tinh thể scheelit



Hình 13.13. Tinh thể scheelit

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng 4/m. Nhóm không gian $I4_1/a$. a_o = 5,25, c_o = 11,40 Å, $a_o : c_o$ = 1 : 2,171. Tinh thể thường đẳng thước, có dạng tháp bốn phương (giả hình tám mặt) với một số đơn hình khác kém phát triển (Hình 13.13). Mặt tinh thể mờ, ít

khi ánh gương, đôi khi có vết khía đặc trưng cho loại ghép song tinh. Thường tạo nên hạt nhỏ và tập hợp hạt tinh thể có dạng không đều đặn.

Tính chất vật lý: Màu trắng, vàng, hồng, ám khói .... Molybdoscheelit thường có màu xám đến đen do có tạp chất vảy molybdenit. Cát khai hoàn toàn theo tháp đôi, trung bình theo lăng trụ và hình hai mặt. Vết vỡ bậc thang, không phẳng. Ánh kim cương trên mặt tinh thể nhẵn và trên mặt cát khai. Ánh mờ trên vết vỡ không phẳng. Độ cứng 4,5. Loại molybdoscheelit giòn, độ cứng chỉ là 3,5. Tỷ trọng gần 6. Tỷ trọng giảm khi lượng molybden tăng. Do có chiết suất cao, dễ dàng phân biệt với thạch anh, feldspar và calcit. Màu phát quang của scheelit tinh khiết là màu xanh lơ. Molybdoscheelit có màu trắng, kem, màu vàng. Phân huỷ trong axit HCl, HNO_3 và tạo nên chất cặn màu vàng WO_3. nH_2O. Khi nung nóng và có mặt thiếc thì dung dịch trở nên xanh lam.

Tính chất quang học: Một trục dương (+), Ng = 1,934, Np = 1,920, Ng – Np = 0,014. Vạch rơngen chính: 3,74 – 2,95 – 2,48.

Biến thể: Molybdoscheelit là biến thể chứa MoO_3 hơn 1%. Seyrigit chứa hơn 24% MoO_3.

Nguồn gốc: Scheelit (và molybdoscheelit), liên quan chủ yếu với quá trình thay thế trao đổi trong các mỏ skarn, tổ hợp với hedenbergit, plagioclas, granat (grosular, andradit), thạch anh, wolastonit, actinolit, fluorit, calcit, molybdenit, hiếm hơn, với casiterit, chalcopyrit, sphalerit .... Trong các mỏ greisen và nhiệt dịch nhiệt độ cao, scheelit có mặt cùng với Wolframit, đôi khi thay thế nó, với thạch anh, muscovit, fluorit, pyrit; Trong các mạch thạch anh phân bố trong amphibolit, scheelit có mặt cùng với biotit, amphibol, arsenopyrit. Scheelit còn là khoáng vật đặc trưng trong các mạch thạch anh của một số mỏ quặng vàng. Trong các mạch nhiệt dịch nhiệt độ thấp, scheelit tổ hợp với ferberit, antimonit, cinabar, tungxtenit. Đôi khi có mặt trong sa khoáng.

Ứng dụng: Scheelit là khoáng vật chứa vonfram. Scheelit nhân tạo được sử dụng làm màn huỳnh quang, ứng dụng trong kỹ thuật vô tuyến truyền hình. Tinh thể scheelit với tạp chất TR được ứng dụng trong kỹ thuật lazer.

Powelit $Ca[MoO_4]$

Thành phần hoá học: MoO_3 - 72,0%, CaO - 28 %. Đôi khi powelit chứa tạp chất TR, W (WO_3 tới 8%).

Các khoáng vật của dãy đồng hình là scheelit và powelit. Cấu trúc của powelit giống cấu trúc của scheelit.

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng 4/m. Nhóm không gian $I4_1/a$, $a_o = 5,23$, $c_o = 11,44$ Å, $a_o : c_o = 1 : 2,187$. Thường có dạng giả hình theo molybdenit, dạng tập hợp tấm, vảy, toả tia và dạng đất. Hiếm khi có dạng tinh thể tháp đôi bốn phương.

Tính chất vật lý: Màu trắng, xanh lục nhạt, vàng nhạt. Tinh thể powelit đôi khi có màu xanh lơ - xanh lục hoặc đỏ da cam. Trên mặt tinh thể có ánh kim cương; tập hợp dạng vảy có ánh mờ, ánh xà cừ. Cát khai hoàn toàn. Rất giòn. Độ cứng 3,5 hoặc thấp hơn. Tỉ trọng 4,25 – 4,52. Ở trạng thái ẩm có ánh xanh lam và có màu phát quang vàng chói.

Tính chất quang học: Một trục dương (+), Ng = 1,984, Np = 1,974. Vạch rơngen chính: 3,11 – 1,922 – 1,249.

Nguồn gốc. Powelit thành tạo ở điều kiện sâu có mặt trong pegmatit, sienit và trong mạch nhiệt dịch cùng với spar Băng đảo và zeolit. Đôi khi powelit là sản phẩm phá huỷ dung dịch rắn trong molybdoscheelit. Powelit thường gặp trong điều kiện ngoại sinh, phát triển theo molybdenit.

Ứng dụng: Powelit là khoáng vật quặng thứ sinh của molybdenit và là dấu hiệu tìm kiếm quặng gốc molybdenit.

Wulfenit $Pb[MoO_4]$

Thành phần hoá học: PbO - 60,7%; MoO - 39,3%. Đôi khi wulfenit chứa tạp chất W, Cr, V, Ca ...

Cấu trúc tinh thể giống cấu trúc scheelit.

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng 4 hoặc 4/m. Nhóm không gian $I4_1/a$, $a_o = 5,42$, $c_o = 12,10$ Å. Tinh thể dạng tháp, dạng tấm mỏng.

Tính chất vật lý: Màu vàng, da cam đến nâu. Ánh kim cương. Vết vạch vàng. Cát khai trung bình. Vết vỡ không phẳng. Giòn. Độ cứng 3. Tỷ trọng gần 7.

Tính chất quang học: Một trục âm (–), Ng = 2,404, Np = 2,283. Vạch rơngen chính: 3,24 – 2,02 – 1,653.

Nguồn gốc: Trong đới oxi hoá của mỏ chì, molybden, tổ hợp với calcit, hydro sắt, malachit.

Ứng dụng: Wulfenit có thể có trong thành phần của quặng chì, molybden, là dấu hiệu tìm kiếm quặng gốc nguyên sinh.

Huebnerit $Mn[WO_4]$ - Ferberit $Fe[WO_4]$

Đây là hai khoáng vật của dãy đồng hình wolframit $(Mn, Fe)[WO_4]$. Trong đó WO_3 - 74,78 - 75,45%, đôi khi chứa các tạp chất đồng hình Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sc^{3+}.

Bảng 13.5. Thành phần hoá học và thông số ô mạng của nhóm wolframit

Khoáng vật	Thành phần hoá học (%)			Các thông số ô mạng (Å)				
	MnO	FeO	WO_3	a_0	b_0	c_0	$a_0 : b_0 : c_0$	β_0
Huebnerit	23,42	-	76,58	4,84	5,76	4,97	0,840:1:0,863	$90^0 53'$
Wolframit	8,31 - 20,29	5,33- 15,75	74,78- 75,45	4,78	5,73	4,98	0,834:1:0,869	$90^0 26'$
Ferberit	-	23,65	76,35	4,70	5,69	4,93	0,826:1:0,866	$90^0 00'$

Khoáng vật nhóm wolframit có cấu trúc mạch - lớp được đặc trưng bởi luật xếp cầu lập phương biến dạng của ion oxi. Các hình tám mặt chứa các ion Mn^{2+}, Fe^{+2} được liên kết với nhau bởi các cạnh trong một mạch ziczăc theo trục c. Những mạch đó liên kết với nhau bởi các đỉnh chung với những mạch tương tự như của WO_6 - tám mặt.

Hệ một nghiêng. Nhóm đối xứng 2/m. Ô mạng cấu trúc chứa $(Mn, Fe)_2[WO_4]_2$. Nhóm không gian P2/C. Các thông số ô mạng (xem bảng 1 3.5).

Dạng tinh thể: Tinh thể kéo dài, dẩy, dạng tấm, đôi khi dạng kim, với vết khía đặc trưng theo trục c, tạo nên tập hợp toả tia hoặc đám tinh thể.

Tính chất vật lý: Màu đen (ferberit), nâu đen (wolframit), nâu đỏ, nâu vàng (huebnerit). Vết vạch tương ứng từ đen, nâu đến nâu nhạt. Cát khai hoàn toàn theo một hướng kéo dài (010). Vết vỡ không phẳng. Ánh trên mặt tinh thể, đặc biệt trên mặt cát khai là ánh nửa kim loại - kim cương. Hệ số phản xạ = 14 -17%. Trên mặt không phẳng có ánh mờ hoặc ánh mỡ, bán trong suốt. Giòn. Độ cứng 4,5 - 5,5. Tỷ trọng 6,7 -7,5.

Tính chất quang học: Hai trục dương (+). Ng = 2,32; Nm = 2,22; Np = 2,17; $2V = 75^0$. Lưỡng chiết suất và hệ số phản xạ phụ thuộc vào hàm lượng sắt trong khoáng vật.

Hòa tan trong H_2SO_4 và HCl nóng, đậm đặc và nước cường thuỷ. Khác với một số khoáng vật khác: khác với sphalerit về tỷ trọng, một hướng cát khai, độ cứng lớn và phản ứng âm với H_2S. Khác với những hạt nhỏ ilmenit, columbit, casiterit bởi tính cát khai hoàn toàn. Vạch rơngen chính:

Huebnerit	2,989	–	2,479	– 1,783
Wolframit	2,917	–	2,460	– 2,180
Ferberit	2,933	–	2,188	– 1,711

Nguồn gốc: Khoáng vật nhóm wolframit được thành tạo chủ yếu trong greisen và mạch thạch anh nhiệt dịch nhiệt độ cao cùng với muscovit, topaz, molybdenit, scheelit. Chúng còn được thành tạo trong mỏ thiếc nhiệt dịch gần bề mặt Trái Đất và

còn có trong các mạch nhiệt dịch nhiệt độ thấp cùng với cinabar, antimonit, scheelit. Chúng tạo nên mỏ sa khoáng lớn. Trong đới oxi hoá chúng bị thay thế bởi tungxtit và feritungxtit.

Ứng dụng: Là những khoáng vật quan trọng của quặng wolfram.

Ở Việt Nam: Quặng wolfram có ở Tĩnh Túc (Cao Bằng), Bù Me (Thanh Hoá), Phủ Quì (Nghệ An).

Ferimolybdit $Fe_2^{3+}[MoO_4]_3.7H_2O$

Thành phần hoá học MoO_3 - 58,71 – 61,57 %, Fe_2O_3 - 18,47 – 21,84 %, H_2O - 17,36 – 20,19 %.

Cấu trúc tinh thể của ferimolybdit chưa được nghiên cứu kỹ, nhưng có giả thuyết là nó thuộc cấu trúc dạng lớp.

Hệ thoi. Thường có tập hợp dạng đất, dạng bột, dạng tóc, dạng vảy nhỏ, đôi khi có dạng tập hợp toả tia, thường giả hình theo molybdenit.

Tính chất vật lý: Màu vàng, xanh lục nhạt - vàng, sắc đỏ. Độ cứng 2. Tỷ trọng 4,5. Hoà tan trong axit và amoniac.

Tính chất quang học: Hai trục dương (+). Ng = 1,87 – 2,05, Nm = 1,733 – 1,790, Np = 1,720 – 1,780.

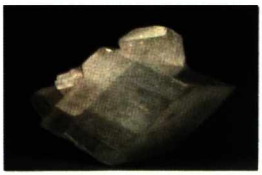
Nguồn gốc: Ferimolybdit thành tạo trong đới oxi hoá do biến đổi molybdenit, tổ hợp với hydroxit sắt, đôi khi với thạch cao.

Ứng dụng: Ferimolybdit là dấu hiệu tìm kiếm mỏ molybden. Cùng với molybdenit, ferimolybdit là nguồn nguyên liệu để thu hồi molybden.

Hình thái khoáng vật lớp hợp chất muối của axit kiểu H_nXO_3, H_nXO_4

Boracit

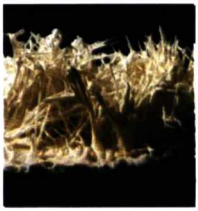
Calcit



Magnesit

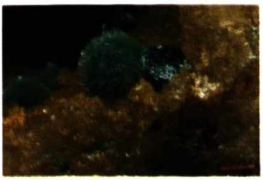
Siderit

Rhodocrosit

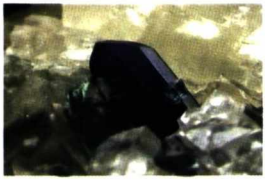


Aragonit

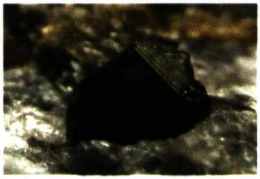
Dolomit



Malachit



Azurit

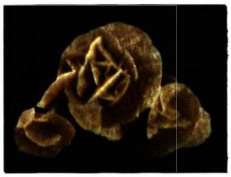


Monazit

Apatit

Anhydrit

Barit



Thạch cao

Scheelit

Wolframit

Chương 14

KHOÁNG VẬT CÁC CHẤT HỮU CƠ

1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG

Các khoáng vật là những hợp chất - muối của axit hữu cơ khác nhau, bitum và nhựa. Những hợp chất này rất phổ biến trong tự nhiên, nhưng lại ít được nghiên cứu.

Những khoáng vật hữu cơ rất khác với khoáng vật vô cơ. Tới nay mới chỉ có một số khoáng vật hữu cơ được nghiên cứu.

2. MÔ TẢ KHOÁNG VẬT

Whewelit $Ca[C_2O_4].H_2O$

Thành phần hoá học: CaO - 38,38%; CO_2 - 49,28%; H_2O - 12,34%.

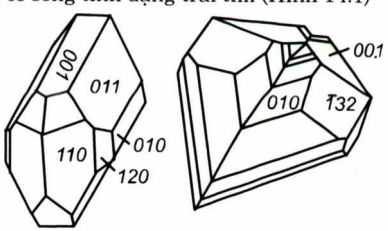
Hệ một nghiêng: Dạng đẳng thước, dạng tấm, có song tinh dạng trái tim (Hình 14.1)

Tính chất vật lý: Whewelit không màu, trong suốt, đôi khi vàng. Ánh thuỷ tinh. Cát khai hoàn toàn theo {101} và không hoàn toàn theo {001}. Vết vỡ vỏ sò. Độ cứng 2,5 - 3. Giòn. Tỷ trọng 2,23.

Tính chất quang học: Ng = 1,650; Nm = 1,554; Np = 1,490; Ng - Np = 0,160; 2V = 84°

Các vạch rơngen chính: 5,8 - 3,64 - 2,95.

Hoà tan trong axit. Khi nung nóng bị phân huỷ tạo CaO.



Hình 14.1. **Tinh thể (a) và song tinh (b) của whewelit**

Nguồn gốc. Thành tạo trong điều kiện phong hoá các vỉa than cùng với các tàn tích sinh vật. Whewelit ở các dạng vi tinh có trong xương động vật, trong các lớp thổ nhưỡng...

Melit. $Al_2C_{12}O_{12}18H_2O$

Thành phần hoá học: Al_2O_3 - 14,27%; C - 20,17%; O - 20,16%, H_2O - 45,40%.

Hệ bốn phương. Dạng đối xứng 42 (L_44L_2). Nhóm không gian $P4_12$ và $P4_32$ (Theo Lazarenco E.K.). Ô mạng cơ sở chứa $Al_{32}C_{192}O_{192}.288H_2O$. a_0 = 22,0; c_0 = 23,3 Å;

a_0: c_0 = 1 : 1,059. Dạng tập hợp: Tập hợp hạt nhỏ, đặc sít, màng. Rất ít khi gặp dạng vi tinh, lăng trụ và tháp.

Tính chất vật lý: Vàng đồng, thường có màu đỏ nhạt, nâu nhạt, rất hiếm khi có màu trắng. Vết vạch trắng. Ánh nhựa - ánh thuỷ tinh, trong suốt. Cát khai không hoàn toàn theo {011}. Vết vỡ vỏ sò. Độ cứng 2-2,5. Tỷ trọng 1,64.

Tính chất quang học: Một trục âm (-) , Ng = 1,539; Np = 1,511; Ng- Np = 0,028; Có tính hoả điện.

Melit hoà tan trong HNO_3, không hoà tan trong nước và rượu hoặc cồn. Trong ngọn lửa nến có màu xanh, nhưng không cháy.

Nguồn gốc: Sản phẩm thứ sinh trong các khe nứt của than nâu.

Curtisit $C_{24}H_{18}O$

Thành phần hoá học: C- 91,83%; H - 5,30%; O - 2,87%.

Hệ thoi. Dạng tinh thể rất hiếm, thường có dạng tấm, kết von.

Tính chất vật lý: Màu vàng chói, vết vạch màu vàng sáng. Ánh thuỷ tinh. Cát khai hoàn toàn theo {001} và rõ theo {100}. Độ cứng 1-1,5. Tỷ trọng 1,236.

Tính chất quang học: Hai trục dương (+). Ng = 2,1; Nm = 1,734; Np = 1,554; Ng - Np= 0,55.

Vạch rơngen chính: 18,1 - 5,06 - 3,4.

Dễ cháy. Hoà tan trong axit H_2SO_4 đậm đặc, nóng.

Nguồn gốc: Curtisit có nguồn gốc nhiệt dịch, trong tổ hợp với cinabar, calcit và các khoáng vật hữu cơ.

Paraphin C_nH_{2n+2+}

Thành phần hoá học: chứa các tạp chất khí lỏng, nước.

Hệ thoi hoặc một nghiêng. Tinh thể dạng tấm.

Tính chất vật lý: Paraphin không màu hoặc trắng, trong suốt, mỡ. Không mùi, vị. Tỷ trọng 0,865 - 0,940. Nóng chảy ở nhiệt độ 40 - 65°C. Không hoà tan trong nước, hoà tan rất ít trong rượu, hoà tan tốt trong ete, clorofoc, benzon ...

Tính chất quang học: Một trục dương (+). N= 1,43 - 1,52.

Nguồn gốc: Paraphin là khoáng vật phổ biến; ở dạng tinh khiết, hiếm gặp, nhưng thường có trong các lỗ hổng của dung nham basalt.

Cùng với các chất khác, paraphin có trong thành phần của dầu hoả và ozokerit - trầm tích paraphin được tách ra từ dầu hoả khi nó được đưa lên bề mặt đất từ dưới sâu theo các khe nứt.

Ứng dụng: Ozokerit được dùng làm dầu mỡ, dùng trong y học, làm vazơlin...

Amber (Hổ phách). $C_{40}H_{64}O_4$

Thành phần hoá học: C - 79,0%; H - 11,0%; O - 10,0%. Thường chứa một lượng rất nhỏ tạp chất lưu huỳnh.

Amber không có dạng tinh thể, là chất vô định hình.

Tính chất vật lý: Amber có màu vàng với ánh khác nhau - vàng - đỏ, vàng nâu. Ánh nhựa. Trong suốt hoặc bán trong suốt. Vết vỡ vỏ sò. Độ cứng 2-2,5. Tỷ trọng 1,05 - 1,10. Dẫn điện yếu.

Trong amber thường có các tàn tích sinh vật và côn trùng. Khi cháy, amber có mùi thơm; Dễ hoà tan trong benzon và hợp chất lưu huỳnh với carbon; Cháy ở nhiệt độ 250 - 400^0.

Nguồn gốc. Amber là một loại nhựa cây vào thời kỳ Đệ Tam.

Ứng dụng: Nhờ tính dẫn điện kém, Amber được dùng làm chất cách điện. Amber còn được dùng trong y học. Ứng dụng chủ yếu của amber là làm đồ trang sức.

CHỈ DẪN TRA CỨU KHOÁNG VẬT

Tên khoáng vật	Trang	Tên khoáng vật	Trang
1. Actinolit	292	31. Biotit	302
2. Aegirin	287	32. Biruza	343
3. Albit	318	33. Bischofit	234
4. Almandin	272	34. Bismutin	225
5. Alunit	349	35. Bitownit	318
6. Amphibol	289	36. Boehmit	253
7. Analcim	314	37. Boracit	327
8. Anatas	248	38. Bornit	217
9. Andalusit	274	39. Boulangerit	225
10. Andesin	318	40. Brookit	248
11. Andrađit	272	41. Brucit	252
12. Anglesit	349	42. Calamin	277
13. Anhydrit	347	43. Calcit	332
14. Anorthit	318	44. Cancrinit	312
15. Anorthoclas	317	45. Carnalit	235
16. Anthophilit	290	46. Casiterit	249
17. Antimonit	224	47. Celestin	348
18. Apatit	340	48. Cerusit	335
19. Aragonit	334	49. Chalcopyrit	215
20. Arfvedsonit	293	50. Chalcosin	210
21. Arsenopyrit	220	51. Chamosit	307
22. Augit	287	52. Cinabar	213
23. Auripigment	226	53. Clorit	305
24. Autunit	343	54. Cobaltit	221
25. Azurit	337	55. Columbit	251
26. Bạc	195	56. Cordierit	281
27. Bạch kim	196	57. Corindon	242
28. Barit	348	58. Covelin	227
29. Beidelit	304	59. Cromit	245
30. Beryl	279	60. Crysocola	305

Tên khoáng vật	Trang	Tên khoáng vật	Trang
61. Cuprit	241	93. Huebnerit	356
62. Curtisit	361	94. Hydragilit	252
63. Diaspo	253	95. Hydroboracit	328
64. Diopsit	285	96. Hydromica	302
65. Disten	274	97. Hypersthen	285
66. Dolomit	335	98. Ilmenit	243
67. Đồng	195	99. Jadeit	283
68. Dravit	281	100. Kaolinit	295
69. Elbait	281	101. Kim cương	197
70. Enargit	223	102. Kotoit	327
71. Enstatit	285	103. Lazurit	313
72. Epidot	278	104. Lepidocrocit	255
73. Fayalit	268	105. Lepidolit	302
74. Feldspar	215	106. Leucit	313
75. Feldspatid	310	107. Ludwigit	327
76. Ferberit	356	108. Lưu huỳnh	200
77. Ferimolybdit	358	109. Magnesit	333
78. Fluorit	232	110. Magnetit	245
79. Forsterit	268	111. Malachit	336
80. Galenit	211	112. Manganit	250
81. Geotit	254	113. Marialit	320
82. Glauconit	303	114. Markasit	220
83. Glaucophan	292	115. Meionit	320
84. Granat	271	116. Melit	360
85. Graphit	200	117. Mica	299
86. Grosular	272	118. Microclin	317
87. Halit	233	119. Microlit	256
88. Halloysit	296	120. Molybdenit	226
89. Hedenbergit	285	121. Monazit	340
90. Hematit	243	122. Montmorilonit	304
91. Hornblend	293	123. Muscovit	301
92. Hổ phách (Amber)	362	124. Natrolit	321

Tên khoáng vật	Trang	Tên khoáng vật	Trang
125. Nephelin	310	156. Rhodonit	288
126. Nickelin	215	157. Rutil	246
127. Nontronit	304	158. Saltpeter	337
128. Oligoclas	318	159. Sanidin	317
129. Olivin	268	160. Scapolit	320
130. Opal	310	161. Scheelit	354
131. Orthit	279	162. Schorl	281
132. Orthoclas	317	163. Scolecit	321
133. Paraphin	361	164. Serpentin	297
134. Parisit	332	165. Siderit	333
135. Penin	306	166. Silimanit	275
136. Pentlandit	217	167. Smithsonit	334
137. Perovskit	255	168. Sodalit	312
138. Phlogopit	302	169. Spesartin	273
139. Plagioclas	318	170. Sphalerit	212
140. Polucit	315	171. Spinel	244
141. Powelit	355	172. Spodumen	287
142. Proustit	222	173. Stanin	216
143. Psilomelan	251	174. Staurolit	276
144. Pyribol	81	175. Sylvin	234
145. Pyrit	218	176. Talc	297
146. Pyrochlor	256	177. Tantalit	251
147. Pyrolusit	250	178. Tenantit	223
148. Pyromorphit	342	179. Tetrahedrit	223
149. Pyrop	273	180. Thạch anh	307
150. Pyrophilit	298	181. Thạch cao	350
151. Pyrotin	214	182. Thenardit	346
152. Pyroxen	282	183. Titanit (sphen)	273
153. Realgar	221	184. Torbernit	343
154. Riebeckit	292	185. Topaz	274
155. Rodochrosit	334	186. Tourmalin	281

Tên khoáng vật	Trang	Tên khoáng vật	Trang
187. Tremolit	292	194. Wolastonit	288
188. Uraninit	241	195. Wulfenit	356
189. Uwarovit	272	196. Whewelit	360
190. Vàng	196	197. Zeolit	320
191. Vermiculit	303	198. Zinwandit	302
192. Vesuvian	277	199. Zircon	269
193. Vivianit	343	200. Zoisit	279

BẢNG TÊN KHOÁNG VẬT VÀ TÊN MỘT SỐ ĐÁ

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Achondrit	Achondrite	Ахондрит
Acmit	Acmite	Акмит
Actinolit	Actinolite	Актинолит
Adamit	Adamite	Адамит
Adularia	Adularia	Адуляр
Aegirin	Aegirine	Эгирин
Aenigmatit	Aenigmatite	Энигматит
Aerolit	Aerolite	Аэролит
Aeschynit	Aeschynite	Эшинит
Agalmatolit	Agalmatolite	Агальматолит
Agrikolit	Agrikolit	Агриколит
Aikinit	Aikinite	Айкинит
Akrochordit	Akrochordite	Акрохордит
Alabandit	Alabandite	Алабандин
Albit	Albite	Альбит
Alexandrit	Alexandrite	Александрит
Almandin	Almandine	Альмандин
Altait	Altaite	Алтаит
Alumofuorit	Alumofluorite	Алюмофлюорит
Alumosilicat	Alumosilicate	Алюмосиликат
Alunit	Alunite	Алюнит
Alvit	Alvite	Альвит
Amazonit	Amazonite	Амазонит
Amblygonit	Amblygonite	Амблигонит
Amethyst	Amethyst	Аметист
Amphibol	Amphibole	Амфибол
Amphibolit	Amphibolite	Амфиболит
Analcim	Analcime	Анальцим
Anatas	Anatase	Анатаз
Andalusit	Andalusite	Андалузит
Andersonit	Andersonite	Андерсонит
Andesit	Andesite	Андезин
Andradit	Andradite	Андрадит
Anglesit	Anglesite	Андезит
Anhydrit	Anhydrite	Ангидрит
Ankerit	Ankerite	Анкерит

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Annabergit	Annabergite	Аннабергит
Anorthit	Anorthite	Анортит
Anorthoclas	Anorthoclase	Анортоклаз
Anorthosit	Anorthosite	Анортозит
Anthophylit	Anthophyllite	Антофиллит
Antigorit	Antigorite	Антигорит
Antimon, stibi	Antimony	Сурьма
Antimonit	Antimonite	Атимонит
Antlerit	Antlerite	Антлерит
Apatit	Apatit	Апатит
Apogranit	Apogranite	Апогранит
Aquamarin	Aquamarine	Аквамарин
Aragonit	Aragonite	Арагонит
Arfvedsonit	Arfvedsonite	Арфведсонит
Argentit	Argentite	Аргентит
Arsenat	Arsenate	Арсенат
Arsen	Arsenic	Мышьяк
Arsenolit	Arsenolite	Арсенолит
Arsenopyrit	Arsenopyrite	Арсенопирит
Asbest	Asbestos	Асбест
Asbolan	Asbolane	Асболан
Ascharit	Ascharite	Ашарит
Astrakhanit	Astrakhanite	Астраханит
Astrophylit	Astrophyllite	Астрофиллит
Augit	Augite	Авгит
Aurichalcit	Aurichalcite	Аурихальцит
Auripigment	Auripigment	Аурипигмент
Autunit	Autunite	Отунит
Aventurin	Aventurine	Авантюрин
Avogadrit	Avogadrite	Авогадрит
Axinit	Axinite	Аксинит
Awaruit	Awaruite	Аваруит
Azurit	Azurite	Азурит
Bạc	Silver	Серебро
Bạch kim, platin	Platinium	Платина
Badeleyit	Baddeleyite	Бадделеит
Baikalit	Baikalite	Баикалит
Bari	Barium	Бари

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Barit	Barite	Барит
Bastnaesit	Bastnaesite	Бастнезит
Bauxit	Bauxite	Боксит
Beidelit	Beidellite	Бейделит
Belomorit	Belomorite	Беломорит
Berili	Beryllium	Берилли
Berthierit	Berthierite	Бертьерит
Bertrandit	Bertrandite	Бертрандит
Beryl	Beryll	Берилл
Betaphit	Betaphite	Бетафит
Biopyribol	Biopyribol	Биопирибол
Biotit	Biotite	Биотит
Biruza	Turkey stone	Бирюза
Bischofit	Bischofite	Бишофит
Bismut	Bismuth	Висмут
Bismutin	Bismuthine	Висмутин
Bitownit	Bitownite	Битовнит
Boehmit	Boehmite	Бёмит
Boracit	Boracite	Борацит
Borax	Borax	Боракс
Bornit	Bornite	Борнит
Bo	Boron	Бор
Boronatrocalcit	Boronatrocalcite	Улексит
Boulangerit	Boulangerite	Буланжерит
Bournonit	Bournonite	Бурнонит
Braunit	Braunite	Браунит
Brezinait	Brezinaite	Брецинаит
Brianit	Brianite	Брианит
Brochantit	Brochantite	Брошантит
Bromnatrocalcit	Bromnatrocalcite	Бромнатрокалцит
Bronzit	Bronzite	Бронзит
Brookit	Brookite	Брукит
Brucit	Brucite	Брусит
Brunekit	Brunekite	Брунекит
Burkeit	Burkeite	Беркеит
Burnonit	Bournonite	Бурнонит
Calamin	Calamine	Каламин
Calci	Calcium	Кальций

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Calcit	Calcite	Кальцит
Cancrinit	Cancrinite	Канкринит
Carbon	Carbon	Карбон
Carbonat	Carbonate	Карбонат
Carbonatit	Carbonatite	Карбонатит
Cariotit	Cariotite	Кариотит
Carlsbergit	Carlsbergite	Карлсбергит
Carnalit	Carnallite	Карналлит
Casiterit	Cassiterite	Касситерит
Celestin	Celestine , Celestite	Целестин
Celsian	Celsiane	Сельзиан
Cerusit	Cerussite	Церуссит
Cesi	Cesium	Цезий
Chabasit	Chabasite	Шабазит
Chalcanthit	Chalcanthite	Халькантит
Chalcedon	Chalcedon	Хальцедон
Chalcopyrit	Chalcopyrite	Халькопирит
Chalcosin	Chalcosine	Халькозин
Chamosit	Chamosite	Шамозит
Charoit	Charoite	Чароит
Chesterit	Chesterite	Честерит
Chilagit	Chillagite	Чиллагит
Chloantit	Chloantite	Хлоантит
Chondrit	Chondrite	Хондрит
Chondrodit	Chondrodite	Хондродит
Churchit	Churchite	Чёртит
Cinabar, thần sa	Cinnabar	Киновар
Cleavelandit	Cleavelandite	Клевеландит
Cleiophan.	Cleiophane	Клейофан
Clinoclor	Clinochlore	Клинохлор
Clinoenstatit	Clonoenstatite	Клинноэнстатит
Clinopyroxen	Clinopyroxen	Клинопироксен
Clorit	Chlorite	Хлорит
Cloritoit	Chloritoid	Хлоритоид
Cobalt	Cobalt	Кобальт
Cobaltit	Cobaltite	Кобальтин
Coesit	Coesite	Коезит
Cohenit	Cohenite	Когенит

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Colemanit	Colemanite	Колеманит
Columbit	Columbite	Колумбит
Corderoit	Corderoite	Кордероит
Cordierit	Cordierite	Кордиерит
Corindon	Corundum	Корунд
Cosalit	Cosalite	Козалит
Covelin	Covelline	Ковеллин
Cristobalit	Cristobalite	Кристобалит
Crocoit	Crocoite	Крокоит
Crom	Chrom	Хром
Crom Diopsit	Chrome Diopside	Хромовой диопсид
Cromit	Chromite	Хромит
Cryolit	Cryolite	Криолит
Crysoberyl	Crysoberyl	Хризоберил
Crysocola	Chrysocolla	Хризоколла
Crysolit	Chrysolite	Хризолит
Crysotil	Crysotil	Крисотил
Cubanit	Cubanite	Кубанит
Cumingtonit	Cummingtonite	Куммингтонит
Cuprit	Cuprite	Куприт
Cuprotungstit	Cuprotungstite	Купротунгстит
Curtisit	Curtisite	Кертисит
Cyrtolit	Cyrtolite	Циртолит
Danalit	Danalite	Даналит
Danburit	Danburite	Данбурит
Datolit	Datolite	Датолит
Daubreelit	Daubreelite	Добреелит
Dawsonit	Dawsonite	Давсонит
Demantoid	Demantoid	Демантоит
Desmin	Desmine	Десмин
Dialag	Diallage	Диаллаг
Dialagit	Diallagite	Диаллагит
Diaspo	Diaspore	Диаспор
Diatomit	Diatomite	Диатомит
Dickit	Dickite	Диккит
Digenit	digenite	Дигенит
Diopsit	Diopside	Диопсид
Dioptas	Dioptase	Диоптаз

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Diorthosilicat	Diorthosilicate	Диортосиликат
Dirphoserit	Dirphoserite	Дирфосерит
Disten	Disthen	Дистен
Dolomit	Dolomite	Доломит
Đồng	Copper	Медь
Dravit	Dravite	Дравит
Dunit	Dunite	Дунит
Dysanalyt	Dysanalyte	Дизаналит
Eclogit	Eclogite	Эклогит
Elbait	Elbaite	Эльбаит
Elektrum	Elektrum	Електрум
Elistilbit	Elistilbite	Элистильбит
Emerald, emơrôt	Emerald	Изумруд
Enargit	Enargite	Энаргит
Enstatit	Enstatite	Энстатит
Eosphorit	Eosphorite	Эосфорит
Epidot	Epidote	Эпидот
Epistilbit	Epistilbite	Эписпильбит
Epsomit	Epsomite	Эпсомит
Erythrin	Erythrine (Erythrite)	Эритрин
Eudialyt	Eudialyte	Евдиалит
Faringtonit	Farringtonite	Фаррингтонит
Fayalit	Fayalite	Файялит
Feldspar	Feldspar	Полевой шпат
Feldspatid	Feldspatide	Фельдшпатит
Ferberit	Ferberite	Ферберит
Ferimolibdat	Ferrimolibdate	Ферримолибдат
Ferimolybdit	Ferrimolybdite	Ферримолибдит
Feritungstit	Ferritungstite	Ферритунгстит
Ferogastingit	Ferrogastingite	Феррогастингит
Ferosilit	Ferosilite	Ферросилит
Fersmit	Fersmite	Ферсмит
Fluorit	Fluorite	Флюорит
Forsterit	Forsterite	Форстерит
Franklinit	Franklinite	Франклинит
Freibergit	Freibergite	Фрейбергит
Fuchsit	Fuchsite	Фуксит
Gabroid	Gabbroid	Габброид

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Gagarinit	Gagarinite	Гагаринит
Gahnit	Gahnite	Ганит
Galenit	Galenite	Галенит
Gali	Galium	Галли
Galit	Gallite	Галлит
Gedrit	Gedrite	Жедрит
Geikielit	Geikielite	Гейкилит
Genthenvit	Genthenvite	Гентельвин
Gersdorfit	Gersdorfite	Герсдорфит
Gergeit	Gergeite	Гергейит
Germani	Germanium	Германий
Germanit	Germanite	Германит
Gibsit	Gibbsite	Гибсит
Glaserit	Glaserite	Глазерит
Glauberit	Glauberite	Глауберит
Glaucodot	Glaucodot	Глаукодот
Glauconit	Glauconite	Глауконит
Glaucophan	Glaucophane	Глаукофан
Gmelinit	Gmelinite	Гмелинит
Gneis	Gneiss	Гнейс
Goetit	Goethite	Гётит
Goslarit	Goslarite	Госларит
Granat	Granat	Гранат
Granit	Granite	Гранит
Granitoid	Granitoid	Гранитоит
Granodiorit	Granodiorite	Гранодиорит
Graphit	Graphite	Графит
Grauwack	Grauwacke	Граувакк
Greisen	Greisen	Грейзен
Grosular	Grossularite	Гроссуляр
Gumit	Gummite	Гуммит
Hackmanit	Hackmanite	Гакманит
Hafni	Hafnium	Гафний
Hagatalith	Hagatalith	Хагаталит
Halit	Halite	Галит
Halogenua	Halide	Галид
Haloysit	Halloysite	Галлуазит
Hausmanit	Hausmannite	Гаусманнит

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Hedenbergit	Hedenbergite	Геденбергит
Heksonit	Heksonite	Хексонит
Helvin	Helvine	Гельвин
Hematit	Hematite	Гематит
Hercynit	Hercynite	Герцинит
Herderit	Herderite	Гердерит
Heterosit	Heterosite	Гетерозит
Heulandit	Heulandite	Гейландит
Hexahydrit	Hexahydrite	Гексагидрит
Hidenit	Hiddenite	Гидденит
Hornblend	Hornblende	Горнбленд
Hổ phách	Amber	Янтарь
Huebnerit	Huebnerite	Гюбнерит
Hyazinth	Hyazinth	Гиацинт
Hydrahylit	Hydrahylite	Гидрагиллит
Hydrat	Hydrate	Гидрат
Hydrobiotit	Hydrobiotite	Гидробиотит
Hydroboracit	Hydroboracite	Гидроборацит
Hydrogoetit	Hydrogoethite	Гидрогётит
Hydromica	Hydro	Гидрослюда
Hydromuscovit	Hydromuscovit	Гидромусковит
Hydrotalcit	Hydrotalcite	Гидроталкит
Hydrozincit	Hydrozincite	Гидроцинкит
Hypersthen	Hypersthene	Гиперстен
Ilmenit	Ilmenite	Ильменит
Ilmenorutil	Ilmenorutil	Ильменорутил
Ilvait	Ilvaite	Ильваит
Indialit	Indialite	Индианит , Анортит
Idi	Indium	Индий
Iodargyrit	Iodargyrite	Иодаргилит, Иодирит
Iogansenit	Iogansenite	Иогансенит
Iridi	Iridium	Иридий
Iriginit	Iriginite	Иригинит
Jadeit	Jadeite, Jade	Жадеит, Жад, Нефрит
Jamesonit	Jamesonite	Джемсонит
Jarosit	Jarosite	Ярозит
Jaspis	Jaspis	Яшма
Jimthomsonit	Jimthomsonite	Джимтомсонит

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Joseit	Joseite	Жозеит
Kainit	Kainite	Каинит
Kali	Kalium, potash	Калий
Kamacit	Kamacite	Камасит
Kaolinit	Kaolinite	Каолинит
Kasolit	Kasolite	Казоит
Kẽm	Zinc	Цинк
Kerargyrit	Kerargyrite	Кераргирит
Kieserit	Kieserite	Кизерит
Kimberlit	Kimberlite	Кимберлит
Kim cương	Diamond	Алмаз
Klockmanit	Klockmannite	Клокманнит
Kotoit	Kotoite	Котоит
Krinovit	Krinovite	Криновит
Kunzit	Kunzite	Кунцит
Kyanit	Kyanite	Кианит
Labradorit	Labradorite	Лабрадор
Labradoritit	Labradoritite	Лабрадоритит
Lamprophylit	Lamprophyllite	Лампрофиллит
Langbeinit	Langbeinite	Лангбейнит
Laterit	Laterite	Латерит
Laumontit	Laumontite	Ломонтит
Lawrowit	Lawrowite	Лавровит
Lazulit	Lazulite	Лазулит
Lazurit	Lazurite	Лазурит
Lepidocrocit	Lepidocrocite	Лепидокрокит
Lepidolit	Lepidolite	Лепидолит
Lepidomelan	Lepidomelane	Лепидомелан
Leucit	Leucite	Лейцит
Leucoxen	Leucoxene	Лейкоксен
Libethenit	Libethenite	Либетенит
Limonit	Limonite	Лимонит
Lindgrenit	Lindgrenite	Линдгренит
Lithi	Lithium	Литий
Loelingit	Loellingite	Лёллингит
Lolingit	Lollingite	Леллингит
Longsdaleit	Longsdaleite	Лонсдейлит
Loparit	Loparite	Лопарит

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Loweit	Loweite	Лёвеит
Lowrensit	Lowrensite	Лоренсит
Ludwigit	Ludwigite	Людвигит
Lưu huỳnh	sulfur	Сера
Magma	Magma	Магма
Magmatit	Magmatite	Магматит
Magnesioferit	Magnesioferrite	Магнезиоферрит
Magnesi	Magnesium	Магний
Magnesit	Magnesite	Магнезит
Magnetit	magnetite	Магнетит
Magnomagnetit	Magnomagnetite	Магномагнетит
Magurmolit	Magurmolite	Магурмолит
Malachit	Malachite	Малахит
Malakọn	Malakon	Малакон
Malayait	Malayaite	Малайяит
Manganhedenbergit	Manganhedenbergite	Мангангеденбергит
Manganit	Manganite	Манганит
Manganocalcit	Manganocalcite	Манганокальцит
Marcasit	Marcasite	Марказит
Margarit	Margarite	Маргарит
Marialit	Marialite	Мариалит
Meionit	Meionite	Мейонит
Melanit	Melanite	Меланит
Melanterit	Melanterite	Мелантерит
Melit	Melite	Мелит
Mesolit	Mesolite	Мезолит
Meta-Cinnabarit	Meta-cinnabarite	Метациннабарит
Metamict	Metamict	Метамиктный
Mica	Glimmer	Слюда
Microclin	Microcline	Микроклин
Microclit	Microclite	Микролит
Milarit	Milarite	Миларит
Milerit	Millerite	Миллерит
Mimetit	Mimetite	Миметит
Mirabilit	Mirabilite	Мирабилит
Molybdat	Molybdate	Молибдат
Molybden	Molybden	Молибден
Molybdenit	Molybdenite	Молибденит

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Molybdoscheelite	Molybdoscheelite	Молибдошеелит
Monazit	Monazite	Монацит
Montebrasit	Montebrasite	Монтебразит
Montmorilonit	Montmorillonite	Монтмориллонит
Mordenit	Mordenite	Морденит
Morion	Morion	Морион
Mulit	Mullite	Муллит
Muối amoniắc	Salmiac	Нашатырь
Muscovit	Muscovite	Мусковит
Nacrit	Nacrite	Накрит
Nasturan	Nasturan	Настуран
Natri	Natrium, sodium	Натрий
Natrolit	Natrolite	Натролит
Nazdak	Smirgel	Наждак
Nephelin	Nepheline	Нефелин
Nephrit	Nephrite	Нефрит
Nickel	Nickel	Никель
Nickelin	Nickeline	Никелин
Niobi	Niobium	Ниобий
Niobit	Niobite	Ниобит
Nitrat kali	Saltpeter	Селитра
Nontronit	Nontronite	Нонтронит
Norit	Norite	Норит
Oldhamit	Oldhamite	Ольдгамит
Oligoclas	Oligoclase	Олигоклаз
Olivenit	Olivenite	Оливенит
Olivin	Olivine	Оливин
Opal	Opal	Опал
Orthit	Orthite	Ортит
Orthoclas	Orthoclase	Ортоклаз
Orthopyroxen	Orthopyroxene	Ортопироксен
Orthosilicat	Orthosilicate	Ортосиликат
Osbornit	Osbornite	Осборнит
Osmi	Osmium	Осмий
Ozokerit	Ozokerite	Озокерит
Paladi	Palladium	Палладий
Palygorskit	Palygorskite	Палыгорскит
Paragonit	Paragonite	Паоагонит

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Paraphin	Paraffin	Парафин
Parisit	Parisite	Паризит
Pegmatit	Pegmatite	Пегматит
Penin	Pennine	Пеннин
Pentlandit	Pentlandite	Пентландит
Periclas	Periclase	Периклаз
Periclin	pericline	Периклин
Peridotit	Peridotite	Перидотит
Perit	Perite	Перит
Perovskit	Perovskite	Перовскит
Perthit	Perthite	Пертит
Petahydrit	Petahydrite	Петагидрит
Petalit	Petalite	Петалит
Phenacit	Phenacite	Фенакит
Phèn chua	Alum	Квасцы
Phlogopit	Phlogopite	Флогопит
Phosphorit	Phosphorite	Фотфорит
Picotit	Picotite	Пикотит
Piemontit	Piemontite	Пьемонтит
Plagioclas	Plagioclase	Плагиоклаз
Polucit	Pollucite	Поллуцит
Polyargit	Polyargite	Полиаргит
Polyhalit	Polyhalite	Полигалит
Polyxen	Polyxene	Поликсен
Porphyr	Porphyry	Порфир
Powelit	Powellite	Повеллит
Pras	Prase	Празем
Proclorit	Prochlorite	Прохлорит
Proustit	Proustite	Прустит
Psilomelan	Psilomelane	Псиломелан
Pyralspit	Pyralspite	Пиральспит
Pyrargyrit	Pyrargyrite	Пираргирит
Pyribol	Pyribol	Пирибол
Pyrit	Pyrite	Пирит
Pyrochlor	Pyrochlore	Пирохлор
Pyrochroit	Pyrochroite	Пирохроит
Pyrolusit	Pyrolusite	Пиролюзит
Pyromorphit	Pyromorphite	Пироморфит

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Pyrop	Pyrope	Пироп
Pyrophylit	Pyrophyllite	Пирофиллит
Pyrotin	Pyrrhotine	Пирротин
Pyroxen	Pyroxen	Пироксен
Pyroxenit	Pyroxenite	Пироксенит
Pyroxferoit	Pyroxferroite	Пироксферролит
Quartzit	Quartzite	Кварцит
Ramelsbergit	Ramelsbergite	Рамельсбергит
Ramsayit	Ramsayite	Рамзаит
Ratofkit	Ratofkite	Ратовкит
Realgar	Realgar	Реальгар
Retgersit	Retgersite	Ретгерсит
Riebeckit	Riebeckite	Рибекит
Rinkolit	Rinkolite	Ринколит
Rheni	Rhenium	Рений
Rhodi	Rhodium	Родий
Rhodochrom	Rhodochrome	Родохром
Rhodochrosit	Rhodochrosite	Родохрозит
Rhodonit	Rhodonite	Родонит
Rubelit	Rubellite	Рубеллит
Ruby	Ruby	Рубин
Rutil	Rutile	Рутил
Saflorit	Safflorite	саффлорит
Sagenit	Sagenite	Сагенит
Samarskit	Samarskite	Самарскит
Sanidin	Sanidine	Санидин
Saphir	Sapphire	Сапфир
Sausurit	Saussurite	Соссюрит
Sắt	Ferrum	Железо
Scapolit	Scapolite	Скаполит
Scheelit	Scheelite	Шеелит
Schoenit	Schoenite	Шёнит
Schorl	Schorl	Шерл
Schreibersit	Schreibersite	Шрейберзит
Schwazit	Schwazite	Швацит
Scolecit	Scolecite	Сколецит
Scorodit	Scorodite	Скородит
Selait	Sellaite	Селлаит

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Seleni	Selenium	Селен
Selenid	Selenide	Селенид
Senarmontit	Senarmontite	Сенармонтит
Sepiolit	Sepiolite	Сепиолит
Serdolik	Serdolik	Сердолик
Sericit	Sericite	Серицит
Serpentin	Serpentine	Серпентин
Seyrigit	Seyrigite	Зейригит
Skarn	Skarn	Скарн
Skuterudit	Skutterudite	Скуттерудит
Sialit	Siallite	Сиалит
Siderit	Siderite	Сидерит
Siderolit	Siderolite	Сидеролит
Silicat	Silicate	Силикат
Sillimanit	Sillimanite	Силлимнит
Smaltit	Smaltite	Смальтит
Smaragd - izumrud	Smaragd	Изумруд
Smithsonit	Smithsonite	Смитсонит
Sodalit	Sodalite	Содалит
Spat	Spar	Шпат
Sperylit	Sperrylite	Сперрилит
Spesartin	Spessartine	Спессартин
Sphalerit	Sphalerite	Сфалерит
Sphen	Sphene	Сфен
Spherolit	Spherolite	Сферодит
Spinel	Spinel	Шпинель
Spodumen	Spodumene	Сподумен
Spreustein	Spreusteine	Шпреуштейн
Stanin	Stannine	Станнин
Staurolit	Staurolite	Ставролит
Stilpnomelan	Stilpnomelane	Стильпномелан
Stishovit	Stishovite	Стишовит
Stolzit	Stolzite	Штользит
Strontianit	Strontianite	Стронцианит
Sulfat	Sulfate	Сульфат
Sulfoarsenua	Sulfoarsenite	Сульфоарсенит
Sulfobismutit	Sulfobismutite	Сульфовисмутит
Sulfo muối	Sufosalt	Сульфосоль

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Sulfua	Sulfide	Сульфид
Syenit	Syenite	Сиенит
Sylvin	Sylvine	Сильвин
Syngenit	Syngenite	Синпенит
Tachhydrit	Tachhydrite	Тахпидрит
Taenit	Taenite	Тэнит
Talc	Talc	Тальк
Talnakhit	Talnakhite	Талнахит
Tantal	Tantalum	Тантал
Tantalit	Tantalite	Танталит
Tectit	Tectite	Тектит
Teluri	Tellurium	Теллур
Teluro-Bismutit	Telluro- Bismutite	Теллуровисмутит
Telurua	Tellurride	Теллурид
Tenantit	Tennantite	Теннантит
Tetradymit	Tetradymite	Тетрадимит
Tetrahedrit	Tetrahedrite	Тетраэдрит
Thạch anh	Quartz	Кварц
Thạch cao	Gypsum, gypsite	Гипс
Thenardit	Thenardite	Тенардит
Thermonatrit	Thermonatrite	Термонатрит
Thori	Thorium	Тори
Thorianit	Thorianite	Торианит
Thraulit	Thraulite	Траулит
Thulit	Thulite	Тулит
Thuringit	Thuringite	Тюрингит
Tiemannit	Tiemannite	Тиманнит
Titan	Titanium	Титан
Titanit	Titanite	Титанит
Titanomagnetit	Titanomagnetite	Титаномагнетит
Topaz	Topaz	Топаз
Torbernit	Torbernite	Торбернит
Trachyt	Trachyte	Трахит
Tranquilityit	Tranquilityite	Транквилитит
Tremolit	Tremolite	Тремолит
Trepel	Trepel	Трепел
Tridymit	Trydimite	Тридимит
Triphylit	Tryphylite	Трифилин

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Triplit	Triplite	Триплит
Troctolit	Troctolite	Троктолит
Troilit	Troilite	Троилит
Trona	Trona	Трона
Tungomelan	Tungomelane	Тунпомелан
Tungstenit	Tungstenite	Тунгстенит
Tourmalin	Tourmaline	Турмалин
Tuf	Tuff	Туф
Tule	Tule	Туле
Tyuyamunit	Tyuyamunite	Тюямунит
Ugrandit	Ugrandite	Уграндит
Ulvit	Ulvite	Ульвит , Ульвошпинель
Umohoit	Umohoite	Умохоит
Uralit	Uralite	Уралит
Uran	Uranium	Уран
Uraninit	Uraninite	Уранинит
Uranophan	Uranophane	Уранофан
Ureyit	Ureyite	Урейит
Uwarovit	Uwarovite	Уваровит
Valerit	Valleriite	Валлериит
Vanadat	Vanadate	Ванадат
Vanadi	Vanadium	Ванадий
Vanadinit	Vanadinide	Ванадинид
Vàng	Gold	Золото
Valerit	Valleriite	Валлериит
Vanthofit	Vanthoffite	Вантгоффит
Variscit	Variscite	Варисцит
Vaterit	Vaterite	Ватерит
Vermiculit	Vermiculite	Вермикулит
Vesuvian	Vesuvian	Везувиан
Viliaumit	Villiaumite	Виллиомит
Vivianit	Vivianite	Вивианит
Xenotim	Xenotime	Ксенотим
Wavelit	Wavellite	Вавеллит
Whewelit	Whewelite	Уэвеллит
Willemit	Willemite	Виллемит
Wischnevit	Wischnevite	Вишневит
Witherit	Witherite	Витерит

Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Nga
Wolastonit	Wollastonite	Волластонит
Wolframat	Wolframate	Вольфрамат
Wolframit	Wolframite	Вольфрамит
Wulfenit	Wulfenite	Вульфенит
Wurtzit	Wurtzite	Вюртцит
Ytrofluorit	Yttrofluorite	Иттрофлюорит
Zelerit	Zellerite	Целлерит
Zeolit	Zeolite	Цеолит
Zeunerit	Zeunerite	Цейнерит
Zincit	Zincite	Цинкит
Zinwaldit	Zinwaldite	Цинвалдит
Zircon	Zircon	Циркон
Zirconi	Zirconium	Цирконий
Zirtholit	Zirtholite	Цирктолит
Zoisit	Zoisite	Цоизит

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. G. Bechechin. *Khoáng vật học*. Bản dịch từ tiếng Nga. NXB Khoa học và Kỹ thuật, 1961. Người dịch: GS. Nguyễn Văn Chiển
2. A.A. Godovicov. *Khoáng vật học* (Bản tiếng Nga). NXB. Nedr. Maxcơva, 1983.
3. A.V. Milovsky, O. V. Kononov. *Khoáng vật học* (Bản tiếng Nga). NXB Đại học Tổng hợp Maxcơva, 1982. (Đã dịch sang tiếng Anh)
4. A.G. Bulac. *Hướng dẫn và bảng tra cứu tính công thức khoáng vật* (Bản tiếng Nga). NXB Nedr. Maxcơva, 1967.
5. A. G. Bulac. *Khoáng vật học trên cơ sở tinh thể học*. NXB Nedr. Maxcơva, 1989.
6. E.K. Lazarenco. *Khoáng vật học*. NXB Vưsaia Scola. Maxcơva,1963.
7. E. I. Semenova. *Bảng tra cứu khoáng vật*. NXB Nedr. Maxcơva, 1981.
8. G.M. Anderson, 1996. *The modynamics of natural system.* Yohn Wiley & Sons. New York Chichester Brisbane Toronto Singapor.
9. Gunter Strubel, Siegfried H. Zimmer. *Минералогический словарь*. "Недра". Москва 1987.
10. Hans – Rudolf wenk and Andrei Bulakh. Minerals: Their Constitution and origin. Cambridge, 2008.
11. K. Cornelis, S. Cornelus, J. R. Hurlbut, 1993. *Manual of mineralogy 21st edition.* After J. D. Dana. John Wiley & Sons. New York Chicherter Brisbane.
12. M. F. Kuzin, N. L. Egorov. *Sổ tay xác định khoáng vật ngoài trời*.
    Bản dịch từ tiếng Nga. Nxb. "Mir" Maxcơva, 1987.
    Người dịch: GS. Đặng Trung Thuận, PGS. Nguyễn Ngọc Trường
13. W.A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman. Rock - *Forming mineral.* (Cambridge University, London University, Oxford University), 1963.
    Vol. 1,2,3,4,5. (Đã dịch sang tiếng Nga), 1966.